



BENDROSIOS CHEMIJOS UŽDAVINYNAS



Leidykla „Technika“ 2002

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

**A. Kazragis, J. Jankauskas, J. Kerienė,
B. Tamulaitienė, E. Zalieckienė**

**BENDROSIOS CHEMIJOS
UŽDAVINYNAS**

**Scanned by
Cloud Dancing**

UDK 54(076)

Be-193

A. Kazragis, J. Jankauskas, J. Kerienė, B. Tamulaitienė,
E. Zalieckienė. Bendrosios chemijos uždavinynas. V.: Technika,
2002. 198 p.

Uždavinynas skirtas VGTU bakalaurams, studijuojantiems dieniniame skyriuje chemijos kursą, taip pat neakivaizdinio skyriaus studentams – taikomosios chemijos kursą. Uždavinyno paskirtis – padėti geriau pasiruošti chemijos laboratoriniams darbams, testinei apklausai bei laboratorinių darbų gynimui, konsultacijoms ir tarpiniams bei galutiniams egzaminams. Uždavinyne pateikiami atskirų kurso temų bei atitinkamų laboratorinių darbų teoriniai klausimai, tipinių uždavinių sprendimo būdai, kontroliniai klausimai ir uždaviniai.

Prof. habil. dr. A. Kazragis parengė temas – atomo sandara, periodinė elementų sistema, termochemija, neorganinės rišamosios statybinės medžiagos, doc. dr. J. Jankauskas – kompleksiniai junginiai, cheminė kinetika ir pusiausvyra, elektrolitinė disociacija, vandens kietis, doc. dr. J. Kerienė – druskų hidrolizė, elektrodų potencialai ir galvaniniai elementai, elektrolizė, elektrocheminė korozija, lekt. B. Tamulaitienė – cheminės jungtys, ekvivalentas, tirpalų koncentracijos, oksidacijos-redukcijos reakcijos, doc. dr. E. Zalieckienė – neelektrolitų tirpalų savybės, metalai.

Leidinį rekomendavo VGTU Fundamentinių mokslų fakulteto studijų komitetas.

Recenzavo: doc. dr. I. Nickus,
dr. A. Žilinskas

VGTU leidyklos „Technika“ 568 mokomosios metodinės literatūros knyga

ISBN 9986-05-

© A. Kazragis, J. Jankauskas, J. Kerienė,
B. Tamulaitienė, E. Zalieckienė, 2002
© VGTU leidykla „Technika“, 2002

TURINYS

1. Atomo sandara.....	5
2. Periodinė elementų sistema.....	11
3. Cheminės jungtys.....	19
4. Kompleksiniai junginiai.....	26
5. Termochemija.....	34
6. Cheminė kinetika ir pusiausvyra.....	42
7. Ekvivalentas.....	54
8. Tirpalų koncentracijos.....	63
9. Neelektrolitų tirpalų savybės.....	77
9.1. Tirpalų garų slėgis.....	78
9.2. Tirpalų virimo ir stingimo temperatūros.....	83
9.3. Tirpalų osmosinis slėgis.....	89
10. Elektrolitinė disociacija.....	96
11. Druskų hidrolizė.....	110
12. Vandens kietis.....	115
13. Oksidacijos-redukcijos reakcijos.....	126
14. Elektrodo potencialai ir galvaniniai elementai.....	138
15. Elektrolizė.....	150
16. Elektrocheminė korozija.....	164
17. Metalai.....	170

18. Neorganinės rišamosios statybinės medžiagos.....	181
Bendrieji nurodymai neakivaizdinio skyriaus studentams.....	191
Lentelės.....	194
Literatūra.....	198

1. ATOMO SANDARA

Teorinė dalis

Elektrono būklė atome apibūdinama keturiais **kvantiniais skaičiais**.

Pagrindinis kvantinis skaičius n nustato elektrono energiją ir orbitos dydį. Jo reikšmės – paprasti sveikieji skaičiai: $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ Mažiausią energiją turi elektronas, kai $n = 1$ (jis yra arčiausia branduolio). Didėjant n reikšmėms, didėja elektrono energija. Elektrono būklė, kurią apibūdina skirtingos n reikšmės, vadinama **energijos lygmeniu**. Energijos lygmenys skirstomi į energijos polygmenius.

Orbitinis kvantinis skaičius (šalutinis kvantinis skaičius) l parodo energetinių polygmenų skaičių energetiniame lygmenyje. Jo reikšmės taip pat sveikieji skaičiai: $l = 0 \div (n - 1)$. Elektrono būklė, kurią apibūdina skirtingos l reikšmės, vadinama **energijos polygmeniu**. Skirtingas n reikšmės atitinka tam tikras galimų l reikšmių skaičius. Jeigu $n = 1$, tai $l = 0$; šiuo atveju yra tik vienas energijos polygmenis. Jeigu $n = 2$, tai l gali būti: $l = 0$ ir $l = 1$, t. y. bus du energijos polygmeniai. Jie žymimi raidėmis **s, p, d, f** (tai atitinka $l = 0, 1, 2, 3$). I – energetiniame lygmenyje yra tik vienas **s** polygmenis, II – du: **s** ir **p**, III – trys: **s, p** ir **d**; IV lygmenyje keturi: **s, p, d** ir **f**.

Magnetinis kvantinis skaičius m_l rodo elektrono **orbitinį magnetinį momentą**. Magnetinio kvantinio skaičiaus reikšmės gali būti nuo $+l$ iki $-l$, iš viso jų būna $2l + 1$. Kai $l = 0$, $m_l = 0$, **s** orbitalė turi tik vieną padėtį erdvėje. Kai $l = 1$, m_l turi tris reikšmes: $m_l = +1, 0, -1$, t. y. šiuo atveju bus trys orbitalės ir t. t.

Sukinio kvantinis skaičius (sukinys) apibūdina elektrono sukimąsi apie savo ašį. Jo reikšmės gali būti tik dvi: $+1/2$ ir $-1/2$.

Elektronai daugiaelektroniniuose atomuose išsidėsto pagal **Paulio ir mažiausios energijos principus**.

Paulio principas: atome negali būti dviejų elektronų su vienodomis keturių kvantinių skaičių reikšmėmis.

Mažiausios energijos principas: normalioje būklėje esančio atomo elektronai užpildo tas orbitales, kurių energija mažiausia.

Remiantis Paulio principu, galima apskaičiuoti maksimalų elektronų skaičių energijos lygmenyje bei polygmenyje.

Maksimalus elektronų skaičius energetiniame lygmenyje:

$$x_n = 2n^2,$$

n – pagrindinis kvantinis skaičius.

Taigi I energetiniame lygmenyje, kai $n = 1$, $x_n = 2$; II – kai $n = 2$, $x_n = 8$; III lygmenyje, kai $n = 3$, $x_n = 18$ ir IV – kai $n = 4$, $x_n = 32$. Normaliuose atomuose daugiau elektronų neaptinkama nė viename energetiniame lygmenyje.

Orbitalių skaičius *energijos polygmenyje*:

$$x_0 = 2l + 1,$$

l – orbitinis kvantinis skaičius.

I energijos polygmenyje, kai $l = 0$, $x_0 = 1$, bus viena s orbitalė; II – kai $l = 1$, $x_0 = 3$, bus $3p$ orbitalės; III – kai $l = 2$, $x_0 = 5$, bus $5d$ orbitalės; IV – kai $l = 3$, $x_0 = 7$, bus $7f$ orbitalės.

Kadangi orbitalėje gali būti tik 2 elektronai, maksimalus elektronų skaičius s orbitalėje bus 2, p orbitalėse – 6, d orbitalėse – 10 ir f orbitalėse – 14.

Atominės orbitalės elektronais užsipildo pagal **Klečkovskio taisyklės**. *Pirmoji Klečkovskio taisyklė*: pirmiausia užsipildo tos orbitalės, kurių suma $n + l$ yra mažesnė, po to tos, kurių ši suma didesnė. *Antroji Klečkovskio taisyklė*: jeigu $n + l$ suma vienoda, tai pirmiausia užsipildo orbitalės, kurių n mažesnis.

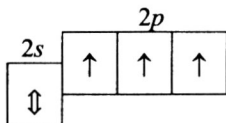
Elektronų skaičius atome lygus eilės numeriui Z . Elektroninio lygmens skaičius atome lygus periodo, kuriame yra elementas, numeriui.

Elemento atomo elektroninė struktūra gali būti išreikšta **elektronine formule**. Joje energetinis lygmuo žymimas skaičiumi, polygmenis – raide. Elektronų skaičius polygmenyje žymimas skaičiumi virš polygmenio simbolio. $3d^5$ rodo, kad III energetinio lygmens V polygmenyje yra 5 elektronai.

Atomo elektroninė struktūra vaizduojama ir grafiškai – elektronografinėmis formulėmis. Orbitalės – langeliai, o elektronai – rodyklėmis:



Elektronai užpildo orbitales pagal **Hundo taisyklę**: elektronai orbitales užpildo taip, kad jose būtų kuo daugiau nesuporuotų elektronų. Šie užima atskiras orbitales, visų jų sukinio kvantinio skaičiaus reikšmės vienodos. Pvz., $2s^22p^3$ struktūra:



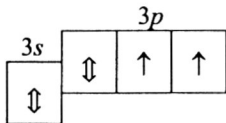
P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

Parašyti S elektroninę formulę, paskutinį energijos lygmenį pavaizduoti grafiškai.

Sprendimas

S atomas yra III periode, jo eilės Nr. 16, taigi S atome yra 16 elektronų, kurie išsidėstę 3-uose energijos lygmenyse. Elektroninė formulė: $1s^22s^22p^63s^23p^4$. Grafiškai ji vaizduojama:

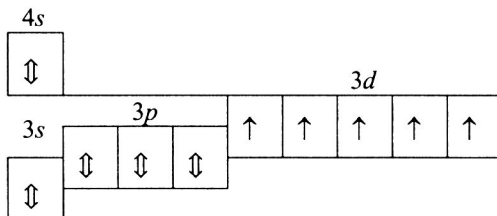


2 pavyzdys

Parašyti Mn elektroninę formulę, grafiškai pavaizduoti paskutinį ir priešpaskutinį lygmenį.

Sprendimas

Mn atomas yra IV periode, jo eilės Nr. 25, taigi Mn atomas turi 25 elektronus, kurie išsidėstę 4-uose energijos lygmenyse. Elektroninė formulė: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Grafinis jos vaizdas:



3 pavyzdys

Koks polygmenis užsipildo elektronais po 4s polygmenio?

Sprendimas

4s polygmenio $n + l = 4 + 0 = 4$. Tokia pat $n + l$ suma ir 3p polygmenio, bet jo n mažesnis, todėl jis anksčiau užsipildo. Po 4s polygmenio turi užsipildyti polygmenis, kurio $n + l = 5$. Galimi 3 atvejai: $n + l = 3 + 2 = 5$; $n + l = 4 + 1 = 5$; $n + l = 5 + 0 = 5$. Pagal Klečkovskio taisyklę, pirmiausia užsipildys tas polygmenis, kurio n mažesnis. Todėl po 4s užsipildys 3d, kurio $n = 3$, $l = 2$.

Kontroliniai klausimai

1. Kokie kvantiniai skaičiai apibūdina elektrono būseną atome?
2. Ką apibūdina pagrindinis kvantinis skaičius?
3. Kokios gali būti pagrindinio kvantinio skaičiaus reikšmės?
4. Ką apibūdina orbitinis kvantinis skaičius?
5. Kokios gali būti orbitinio kvantinio skaičiaus reikšmės?
6. Ką apibūdina magnetinis kvantinis skaičius?
7. Kokios gali būti magnetinio kvantinio skaičiaus reikšmės?
8. Ką apibūdina sukinio kvantinis skaičius ir kokios gali būti jo reikšmės?
9. Kaip galima nustatyti elemento atome esančių lygmenų skaičių?

10. Kaip galima nustatyti polygmenių skaičių lygmenyje?
11. Kaip formuluojamas Paulio principas?
12. Kaip formuluojamos Hundo taisyklės?
13. Koks didžiausias elektronų skaičius gali būti energijos lygmeniuose: I, II, III, IV?
14. Koks didžiausias elektronų skaičius gali būti energijos polygmeniuose: s, p, d, f ?
15. Kaip kinta elektronų energija energijos lygmenyse?
16. Kaip kinta elektronų energija energijos polygmeniuose?
17. Kaip formuluojamos Klečkovskio taisyklės?
18. Kaip sudaromos atomų elektroninės formulės?
19. Kaip grafiškai vaizduojamas atomų išsidėstymas orbitalėse?

Uždaviniai

1. Parašykite Hg atomo elektroninę formulę: paskutinį ir priešpaskutinį energijos lygmenis pavaizduokite grafiškai.
2. Kokios atominės orbitalės elektronais užsipildo anksčiau: $4s$ ar $3d$, $5s$ ar $4p$? Kodėl?
3. Kiek ir kokių reikšmių gali turėti magnetinis kvantinis skaičius m_l , kai $l = 0, 1, 2, 3$?
4. Kokio kvantinio skaičiaus reikšmės nustato s, p, d, f orbitalių skaičių energijos lygmenyje? Kiek s, p, d elektronų yra Co atome?
5. Kurio elemento atome yra 6 energijos lygmenys: Cr, O, Ca, Ba, Sn? Parašykite jo elektroninę formulę, paskutinį ir priešpaskutinį energijos lygmenis pavaizduokite grafiškai.
6. Koks maksimalus elektronų skaičius yra d polygmenyje? Kaip jį apskaičiuoti? Kiek d elektronų yra Cr atome?
7. Kiek energijos lygmenų yra Cd atome? Parašykite jo elektroninę formulę, paskutinį ir priešpaskutinį energijos lygmenis pavaizduokite grafiškai.
8. Koks maksimalus elektronų skaičius yra III energijos lygmenyje? Kaip jį apskaičiuoti? Kiek p elektronų yra F atome?

9. Parašykite elementų, kurių $Z = 9$ ir 28 , atomų elektronines formules ir nurodykite, kuriai elektroninei šeimai priklauso šie elementai.
10. Parašykite As ir V atomų elektronines formules. Kuriuose energijos polygmeniuose yra išsidėstę jų valentiniai elektronai?
11. Vieno elemento atomo išorinio energijos lygmens struktūra $\dots 3s^2 3p^1$, o kito atomo – $\dots 4a^2 4p^1$. Sudarykite tų elementų atomų pilnas elektronines formules. Kurio elemento metalinės savybės labiau išreikštos?
12. Sudarykite Cr ir Se atomų elektronines formules. Nurodykite energijos lygmenius ir polygmenius, kuriuose yra jų valentiniai elektronai.
13. Kuris energijos polygmenis atomuose užpildomas anksčiau: $4p$, $3d$ ar $4s$? Sudarykite elemento atomo, kurio eilės Nr. 35, elektroninę formulę.
14. Kai kurių elementų atomų energijos lygmenys išreiškiami formulėmis $\dots 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ir $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$. Sudarykite šių elementų elektronines formules. Kuris iš jų yra d -elementas?
15. Kodėl Mn turi labiau išreikštas metalines, o chloras – nemetalines savybes? Atsakykite remdamiesi šių elementų atomų sandara.
16. Kuris iš polygmenių užsipildo atomuose anksčiau: $4d$ ar $5s$; $4d$ ar $5p$? Sudarykite Fe atomo elektroninę formulę.
17. Sudarykite elementų atomams, turintiems eilės Nr. 14 ir 40, elektronines formules. Nurodykite energijos lygmenis ir polygmenius, kuriuose yra jų valentiniai elektronai.
18. Sudarykite Nb ir Sb atomų elektronines formules. Kuriuose polygmeniuose yra išsidėstę jų valentiniai elektronai?
19. Sudarykite Mo ir Te atomų elektronines formules. Kuriuose energijos polygmeniuose yra jų valentiniai elektronai?
20. Vieno elemento atomo išorinio ir priešpaskutinio energijos lygmenų struktūra $\dots 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, kito atomo – $\dots 3s^2 3p^6 4s^2$.

Sudarykite pilnas elektronines šių elementų atomų formules. Kuris jų priskirtinas *s*-elementams?

2. PERIODINĖ ELEMENTŲ SISTEMA

Teorinė dalis

Periodinė elementų sistema sudaryta remiantis elementų atomų elektroninių sluoksnių struktūra.

Periodinis dėsnis: periodinis elementų ir jų junginių savybių pasikartojimas priklauso nuo periodinės elementų atomų struktūros pasikartojimo.

Periodai ir grupės. Pagal energijos lygmenų skaičių atomai skirstomi į 7 **periodus**. I periode yra 2 elementai; elektronais užsipildo $1s^2$ polygmenis. II ir III perioduose yra po 8 elementus; čia elektronais užsipildo II ir III lygmens *s* ir *p* polygmeniai: $2s^22p^6$ ir $3s^23p^6$. IV ir V perioduose yra po 18 elementų; šiuo atveju elektronais užsipildo paskutiniojo lygmens *s* ir *p* polygmeniai bei priešpaskutiniojo lygmens *d* polygmenis: $3d^{10}4s^24p^6$ ir $4d^{10}5s^25p^6$. VI periode yra 32 elementai; čia elektronais užsipildo VI lygmens *s* ir *p* polygmeniai, V lygmens *d* polygmenis ir IV lygmens *f* polygmenis: $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$. VII periodas yra neužbaigtas.

Pagal tai, kuris polygmenis paskutinis užsipildo elektronais, elementai skirstomi į *s*, *p*, *d* ir *f* **elementus**.

Elementai į **grupes** skirstomi pagal valentinių elektronų skaičių. *s* ir *p* elementai priklauso tai grupei, kurios numeris lygus elektronų skaičiui išoriniame lygmenyje: P $3s^23p^3$ yra V grupėje, Ca $4s^2$ – II grupėje. *d* elementai priklauso tai grupei, kurios numeris lygus elektronų sumai paskutiniojo lygmens *s* polygmenyje ir priešpaskutiniojo lygmens *d* polygmenyje: Mn $3d^54s^2$ yra VII grupėje, Ti $3d^24s^2$ – IV grupėje. VIII grupei priklauso elementai, kurių ši suma yra 8, 9 ir 10: Fe $3d^64s^2$; Co $3d^74s^2$; Ni $3d^84s^2$. Jeigu priešpaskutiniojo lygio *d* polygmenis pilnai užpildytas, tai elementas yra toje grupėje, kurios numeris lygus išorinio lygmens *s* polygmenio elektronų skaičiui: Cu $3d^{10}4s^1$ yra I grupėje.

Metalai ir nemetalai. Pagal elektronų skaičių išoriniame lygmenyje elementai skirstomi į metalus ir nemetalus.

Metalais vadinami elementai, kurių atomų išoriniame energijos lygmenyje yra 1–3 elektronai (išimtis – H ir He). Metalais gali būti *s*, *p*, *d* ir *f* elementai.

Nemetalais vadinami tie, kurių išoriniame energijos lygmenyje yra 4–7 elektronai (išimtis – H ir B). Visi nemetalai yra *p* elementai. Inertinėmis dujomis vadinami elementai, kurių išoriniame lygmenyje yra 8 elektronai (He – 2 elektronai).

Atomų ir junginių savybių kitimas periodinėje sistemoje. Periodiškas elementų atomų struktūros pasikartojimas sukelia periodišką elementų atomų savybių pasikeitimą. Periodiškai keičiasi oksidacinės ir redukcinės neutralių atomų savybės, jonizacijos potencialas, elektroninis giminingumas, valentingumas.

Oksidacinės ir redukcinės atomų savybės. Cheminės elementų atomų savybės išryškėja vykstant neutralių atomų sąveikai. Vienas iš tokios sąveikos atvejų yra elektroninės struktūros pasikeitimas, kurį sukelia elektrono perėjimas iš vieno atomo į kitą. Elektronų netenkantis atomas pasižymi **redukcinėmis** savybėmis, o atomas, kuris prijungia elektronus, pasižymi **oksidacinėmis** savybėmis. Metalams būdingos redukcinės savybės, nemetalams – oksidacinės. Šios elementų atomų savybės perioduose ir grupėse periodiškai keičiasi.

Viename **perioide** yra elementai, turintys vienodą energijos lygmenų skaičių. Periodo ribose branduolio krūvis ir elektronų skaičius didėja iš kairės į dešinę. Kuo mažiau elektronų yra išoriniame energijos lygmenyje, tuo silpniau jie susieti su branduoliu ir tuo lengviau atomas juos atiduoda. Todėl perioduose redukcinės savybės silpnėja iš kairės į dešinę. Kuo daugiau elektronų yra išoriniame energijos lygmenyje ir kuo didesnis branduolio krūvis, tuo atomas lengviau prijungia elektronus. Todėl perioduose oksidacinės savybės stiprėja iš kairės į dešinę.

Vienoje **grupėje** yra elementai, kurių atomai turi vienodą valentinių elektronų skaičių, tačiau nevienodą energijos lygmenų skaičių. Kuo daugiau energijos lygmenų, tuo išoriniai elektronai yra toliau nuo branduolio ir tuo lengviau atomas juos atiduoda. Todėl grupėse redukcinės *s*, *p*, *d*, *f* ir III B – *d* elementų savybės didėja iš

viršaus į apačią, kitų d elementų redukcinės savybės didėja iš apačios į viršų. Oksidacinės p elementų savybės didėja iš apačios į viršų.

Jonizacijos energija – vadinamas toks energijos kiekis, kurį reikia suteikti atomui, norint atimti iš jo elektroną. Jonizacijos energija matuojama *elektronvoltais*. Minimali įtampa, kurią reikia suteikti atomui, kad vyktų jonizacija, vadinama jonizacijos potencialu ir matuojama *voltais*. Taigi jonizacijos potencialas yra kiekybinė redukcinių atomo savybių charakteristika.

Perioduose iš kairės į dešinę jonizacijos potencialas didėja, o redukcinės savybės silpnėja, nes ta kryptimi didėja atomo branduolio krūvis, ir mažėja jo spindulys.

Grupėse s , p ir III B elementų jonizacijos potencialas mažėja iš viršaus žemyn, o redukcinės savybės stiprėja, nes didėja atomo spindulys, o branduolys mažiau traukia išorinius elektronus. d elementų grupėse jonizacijos potencialas keičiasi atvirkščiai: iš apačios į viršų.

Elektroninis giminingumas. Nemetallų atomai prijungia elektronus ir virsta neigiamais jonais. Kuo mažesnis atomo spindulys ir didesnis branduolio krūvis, tuo lengviau atomas prijungia elektronus. Elektroninis giminingumas yra šilumos kiekis, išsiskiriantis prisijungiant elektronui prie neutralaus atomo. Elektroninis giminingumas apibūdina nemetalų oksidacines savybes.

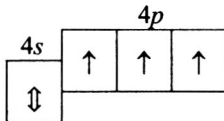
Elektroninis giminingumas perioduose didėja iš kairės į dešinę, o oksidacinės savybės stiprėja, nes ta kryptimi didėja branduolio krūvis, ir mažėja atomo spindulys.

Grupėse elektroninis giminingumas didėja iš apačios į viršų, ta pačia kryptimi stiprėja oksidacinės savybės.

Valentingumas. Valentingumas – tai elemento atomo savybė prijungti kitų elementų atomus. Valentingumą nustato nesuporuotų valentinių elektronų skaičius. s ir p elementų valentiniai elektronai yra išoriniame energijos lygmenyje, d elementų valentiniai elektronai – išorinio energijos lygmens s polygmenyje. Nesuporuotų elektronų skaičius priklauso nuo to, ar atomas yra normalioje, ar sužadintoje būklėje. Todėl tas pats elementas gali turėti kintamą valentingumą junginiuose. Sužadinta atomo būkle vadinama tokia būkle, kada elektronas iš vieno polygmenio pereina į kitą polygmenį tame pačiame energijos lygmenyje.

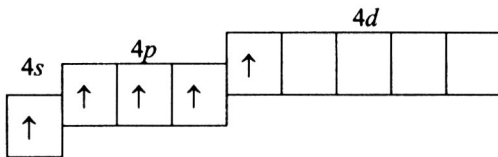
Norint nustatyti galimus elemento valentingumus, reikia grafiškai pavaizduoti tų energijos lygmenų, kuriuose yra valentiniai elektronai, elektroninę struktūrą.

Štai As atomo paskutiniojo lygmens struktūra $4s^2 4p^3$:



Valentingumas, esant normaliai būklei, bus 3, nes yra 3 neporiniai elektronai.

Sužadintos būklės As atomo struktūroje vienas iš s polygmenio suporuotų elektronų pereina į d polygmenio laisvą orbitale:



Nesuporuotų elektronų skaičius 5, todėl ir valentingumas, esant sužadintai būklei, bus 5. Tai maksimalus As atomo valentingumas, nes visi valentiniai elektronai yra nesuporuoti.

P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

Nustatyti elemento $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ padėtį periodinėje elementų sistemoje ir jo maksimalų valentingumą. Koks tai elementas?

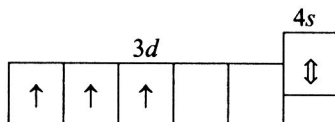
Sprendimas

Kadangi elektronai šio elemento atome išsidėstę 4-uose energijos lygmenyse, tai elementas yra IV periode. Šis elementas priklauso d elementams, nes čia elektronais užsipildo $3d$ polygmenis. Taigi elementas bus toje grupėje, kurios numeris lygus $3d$ ir $4s$ polygmenių elektronų skaičiui. Taigi $3d^3 4s^2$ elementas bus V grupėje – tai V.

Jo maksimalų valentingumą nustato valentinių elektronų skaičius:
 $3d^3 4s^2$ – valentingumas bus 5.

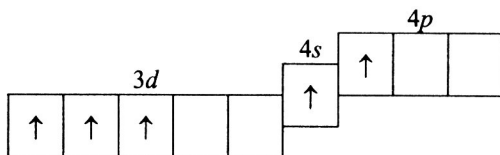
Pavaizduojame grafiškai $3d^3 4s^2$ struktūrą:

1) nesužadintos būklės



valentingumas bus 3.

2) sužadintos būklės



valentingumas – 5.

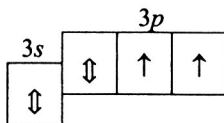
2 pavyzdys

Nustatyti visus galimus S atomo valentingumus.

Sprendimas

S atomas priklauso p elementams, nes čia elektronais užsipildo 3p polygmenis. Taigi jo valentiniai elektronai yra paskutiniajame energijos lygmenyje, kurio struktūra – $3s^2 3p^4$.

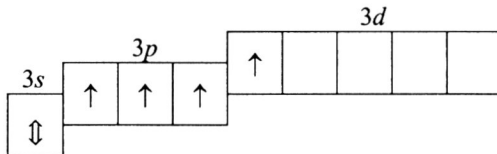
Pavaizduojame grafiškai $3s^2 3p^4$:



Esant normaliai būklei, S valentingumas bus 2, nes yra 2 nesuporuoti elektronai.

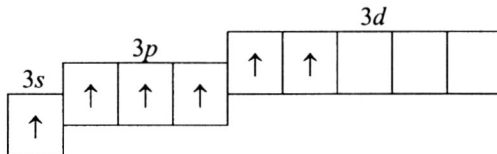
S atomas gali būti ir sužadintos būklės, kadangi III energijos lygmenyje yra 3 polygmeniai: s , p ir d . Šiuo atveju d polygmenis laisvas, todėl poriniai elektronai iš $3p$ ir $3s$ polygmenių gali pereiti į $3d$ polygmenį ir užimti laisvą orbitalę. Tada atomo struktūra bus:

1)



valentingumas bus – 4.

2)



valentingumas bus – 6.

Sieros atomas junginiuose gali būti divalentis, keturvalentis ir šešiavalentis.

3 pavyzdys

Nustatyti, kuris elementas pasižymi stipriausiomis redukcinėmis savybėmis: Ge, As, Ca.

Sprendimas

Visi elementai yra viename periode. Redukcinės savybės periode iš kairės į dešinę silpnėja, nes atomo spindulys mažėja, o branduolio krūvis didėja. Elementai periode išsidėstę tokia tvarka: Ca, Ge, As. Taigi stipriausiomis redukcinėmis savybėmis pasižymi Ca.

Kontroliniai klausimai

1. Kaip kinta metalinės ir nemetalinės elementų savybės, didėjant eilės numeriui vieno periodo ribose?
2. Kokiu dydžiu išreiškiamos elementų metalinės ir nemetalinės savybės? Kurie elementai turi ryškiausias nemetalines savybes? Nurodykite jų padėtį periodinėje sistemoje.
3. Kuris IV grupės elementas – Cr ar Se – turi ryškesnes metalines savybes?
4. Kaip kinta periodinės sistemos *s*- ir *p*- elementų metalinės savybės, didėjant eilės numeriui?
5. Kuris IV periodo elementas – V ar As – turi ryškesnes metalines savybes?
6. Kuris V periodo elementas – Cd ar Te – turi ryškesnes metalines savybes?
7. Kuris periodinės sistemos V grupės *p*- elementas – P ar Sb – turi ryškesnes nemetalines savybes?
8. Remdamiesi atomų sandara, paaiškinkite, kodėl elementų savybės kinta periodiškai.
9. Ką periodinėje sistemoje vadiname periodu? Kaip kinta elementų savybės, pereinant iš vieno periodo į kito pradžią?
10. Kaip keičiasi, didėjant eilės numeriui, halogenų jonų oksidacinis ir redukcinis aktyvumas?
11. Ką vadiname jonizacijos energija? Kaip, didėjant eilės numeriui, keičiasi periodinės sistemos grupėse *s*- ir *p*- elementų redukcinis aktyvumas?
12. Kur periodinėje sistemoje išdėstyti stipriausi oksidatoriai, stipriausi reduktoriai?
13. Ką vadiname elektroniniu giminingumu? Kaip kinta nemetalų oksidacinis aktyvumas viename periodinės sistemos periode, didėjant eilės numeriui?
14. Kokia atomo būklė vadinama nesužadinta ir kokia – sužadinta?
15. Kaip nustatomas atomo valentingumas, esant nesužadintai ir sužadintai būklei?
16. Ką vadiname atomo oksidacijos laipsniu ir kaip jis apskaičiuojamas, žinant junginį?

17. Kokia cheminė jungtis yra joninė?

Uždaviniai

1. Nustatykite, kuris elementas pasižymi geriausiomis oksidacinėmis savybėmis: Al, Cl, S, O.
2. Kurio elemento jonizacijos potencialas mažiausias: Sr, Ca, Ba, Mg?
3. Nustatykite visus galimus Se atomo valentingumus.
4. Nustatykite visus galimus Br atomo valentingumus.
5. Nustatykite elemento $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ vietą periodinėje elementų sistemoje ir maksimalų valentingumą. Koks tai elementas?
6. Kurio elemento jonizacijos potencialas didžiausias: Ga, Tl, In, Al?
7. Kurio elemento elektroninis giminingumas didžiausias: Fe, Se, O, S?
8. Nustatykite elemento $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^2$ vietą periodinėje elementų sistemoje ir maksimalų valentingumą. Koks tai elementas?
9. Kuris elementas geriausias reduktorius: Mo, W, Cr?
10. Nustatykite visus galimus Cl atomo valentingumus.
11. Parašykite IV periodo pirmųjų 4 elementų atomų elektronines formules, sudarykite elektronografines schemas ir nurodykite šių elementų maksimalius valentingumus.
12. Kuriam elementui pagal atomo sandarą artimesnis molibdenas – Se ar Cr? Kurios Mo savybės – metalinės ar nemetalinės – ryškesnės?
13. Kurioje grupėje ir eilėse – porinėse ar neporinėse – yra elementai, kurių atomų išoriniuose elektroniniuose sluoksniuose yra po 2, o priešpaskutiniuose – po 13 elektronų?

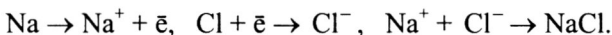
14. Kokios cheminės elemento, kurio $Z = 87$, savybės ir kurio elemento savybėms jos artimiausios?
15. Kokį maksimalų valentingumą pagal deguonį turi elementai, kurių atomai išoriniame ir esančiame po juo elektroniniuose sluoksniuose turi: 1) 18 ir 5; 2) 8 ir 7 elektronus?
16. Kokias mažiausias ir didžiausias oksidacijos laipsnių reikšmes turi C, P, S, J? Atsakymus pagrįskite elektroninėmis schemomis.
17. Remdamiesi metalo padėtimi periodinėje sistemoje, pateikite motyvuotą atsakymą, kurie iš hidroksidų – $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ar $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ar $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ar $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – yra stipresnės bazės.
18. Remdamiesi halogenų padėtimi periodinėje sistemoje, nurodykite, kaip kinta halogenų vandenilių redukcinės savybės (nuo HF iki HJ).
19. Elemento atomo išorinio ir priešpaskutinio energijos lygmenų struktūra $\dots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Kuriame periode ir grupėje yra šis elementas? Kokias savybes turi aukščiausio valentingumo jo oksidas: rūgštinės, amfoterinės ar bazinės?
20. Remdamiesi periodinės sistemos VI grupės p - elementų savybėmis, nurodykite, kaip kinta šių junginių patvarumas: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te (nuo H_2O iki H_2Te).

3. CHEMINĖS JUNGTYS

Teorinė dalis

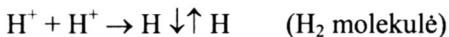
Cheminės jungtys apibūdina ryšį tarp jonų ir atomų molekulėje. Jos susidaro veikiant traukos jėgoms, nuo jų labai priklauso cheminės ir fizinės medžiagų savybės. Cheminė jungtis yra elektroninės prigimties. Ją sudaro priešingų kryptių sukinių elektronai, jungiantys kelis atomus į bendrą visumą. **Jungtys skirstomos į jonines, kovalentines (nepolines bei polines), koordinacines, vandenilines ir metalines.**

Joninės jungties susidarymas aiškinamas remiantis 1915 m. paskelbta Koselio teorija. Joninė jungtis susidaro tarp tokių dviejų elementų atomų, kurių vienas linkęs elektronus atiduoti, o kitas – prisijungti. Ši jungtis susidaro dėl elektrostatinių traukos jėgų tarp priešingai įkrautų jonų, susidariusių pereinant elektronui iš vieno atomo į kitą. Pvz.:

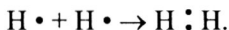


Elektronus praranda metalai, prijungti juos gali tik tipiniai nemetalai: F, Cl, Br, J.

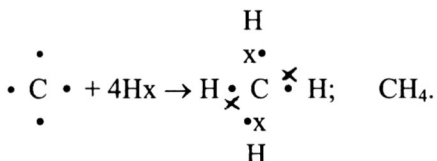
Kovalentinė jungtis susidaro tarp vienodų nemetalų atomų ir elementų (nemetalų) su artimomis cheminėmis savybėmis, kurie turi neporinius (skirtingų sukimosi kryptų) elektronus. Kovalentinė jungtis aiškinama bendros elektronų poros, priklausančios abiem atomams, susidarymu. Pvz.:



arba



Sudaranti jungtį elektronų pora gali būti žymima brūkšneliu –. Anglies atomas išoriniame energetiniame lygyje turi keturis elektronus (•), vandenilis – vieną elektroną (x), metano CH₄ molekulėje susidaro keturių elektronų poros:

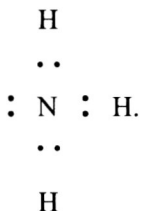


Kai jungiasi vienodi atomai H₂, Br₂, O₂, N₂, tai bendroji elektroninė pora yra simetriškai išsidėsčiusi atomų branduolių atžvilgiu. Šiuo atveju kovalentinė jungtis vadinama **nepoline**. CCl₄, CH₄

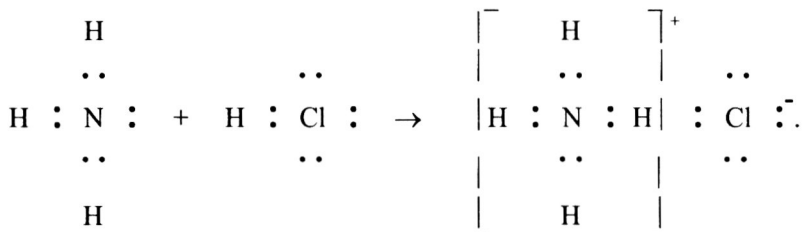
molekulėse jungtys tarp atomų C–Cl ir C–H yra kovalentinės nepolinės, o molekulė – polinė, nes joje yra keturios simetriškai išsidėsčiusios jungtys. Kai jungiasi vienas su kitu skirtingo elektroneigiamumo elementų atomai, pvz., HCl, HF ir panašiose molekulėse, bendroji elektroninė pora yra pasistūmusi link elektroneigiamesnio atomo. Šiuo atveju kovalentinė jungtis bus **polinė** (molekulės irgi vadinamos polinėmis). Polinės molekulės: yra H₂O, H₂S, NH₃, PF₃ ir kt.

Koordinacinė jungtis – tai viena iš kovalentinės jungties atmainų. Jai susidaryti padeda elektronų pora, priklausanti vienam iš reakcijoje dalyvaujančių atomų.

Pavyzdys – NH₃ jungimosi su HCl reakcija. Tiek amoniako, tiek druskos rūgšties molekulės neutralios. Vandenilio atomas turi vieną valentinį elektroną, azoto atomas – penkis valentinius elektronus. Trys azoto atomo elektronai su trimis vandenilio atomais sudaro tris elektronų poras, t. y. kovalentinę jungtį, o viena elektronų pora, priklausanti tikrai azoto atomui, lieka laisva:



Ši elektronų pora gali sudaryti kovalentinę jungtį su kitų elementų atomais, turinčiais laisvus, valentiniais elektronais neužpildytus energetinius lygmenis.



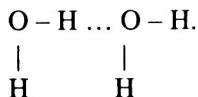
Amoniakio molekulėje kovalentinę jungtį sudaro trys azoto atomo p elektronai ir trijų vandenilio atomų s elektronai. Susidariusios trys elektronų poros skrieja aplink abiejų atomų branduolius. Druskos rūgšties molekulėje vienintelis vandenilio elektronas su vienu chloro elektronu sudaro elektronų porą, skriejančią aplink abiejų atomų branduolius, t. y. kovalentinę jungtį. Dėl to lieka laisvas vandenilio atomo elektrono energetinis lygmuo. Jungiantis amoniakui su druskos rūgštimi, laisvieji azoto atomo elektronai užpildo laisvą vandenilio atomo energetinį lygmenį ir sudaro koordinacinę protono bei azoto atomo cheminę jungtį.

Atomas arba jonas, turintis išoriniame energetiniame lygmenyje laisvą elektroninę porą, sudarančią koordinacinę jungtį, vadinamas donoru, o atomas arba jonas, priimantis į savo išorinį energetinį lygmenį šią porą, vadinamas akceptoriumi. Todėl koordinacinę jungtis dar vadinama donorine-akceptorine.

Vandenilinė jungtis yra papildoma jungtis, atsirandanti tarp junginio molekulių, sudarytų iš vandenilio ir didelį elektroneigiamumą turinčių elementų: fluoro, deguonies, azoto ir kt. Tai vyksta todėl, kad vandenilio atomas, netekęs vienintelio elektrono, tampa branduoliu, turinčiu tūkstančius kartų mažesnę skersmenį negu kitų elementų jonai. Dėl to protonas turi labai stiprų elektrinį lauką ir lengvai sąveikauja su elektroniniais kitų atomų apvalkalais. Pvz., vienas HF molekulės vandenilio atomas yra stipriai traukiamas elektroninio fluoro atomo apvalkalo iš kitos HF molekulės. Dėl to vandenilio atomas susijungia su abiejų fluoro vandenilio molekulių F atomais:



Vandenilinė jungtis susidaro tarp HF, H_2O , NH_3 ir kitų molekulių:



Metalinė jungtis aiškinama elektroninių dujų ir zonine kovalentinių medžiagų sandaros teorijomis. Aiškinant jungtis

atsiradimą tarp metalo atomų, remiantis elektroninių dujų teorija, laikoma, kad kristale taisyklingai išsidėsčiusių metalo jonų laisvieji valentiniai elektronai, susiejantys metalo jonus, sudarant metalinei jungčiai greitai juda įvairiomis kryptimis lyg dujos.

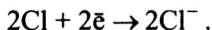
Zonine teorija aiškinant metalinės jungties atsiradimą, laikoma, kad metalo atomų valentinių elektronų orbitalės dengia viena kitą. Šiose orbitalėse elektronai judrūs, pereina iš vieno atomo į kitą, sudarydami daugiacentres molekulinės orbitales, apimančias visą metalo kristalą ir sudarančias metalinę jungtį.

Pavyzdys

Nustatykite, kokios cheminės jungtys yra junginiuose CoCl_2 , H_2 , HBF_4 . Paaiškinkite jų susidarymą.

Sprendimas

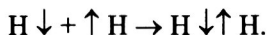
CoCl_2 – kobalto chloridas. Kobaltas – metalas, chloras – nemetalas, jiems reaguojant, kobalto atomai netenka elektronų, susidaro kobalto jonai. Tuos elektronus prijungia chloro atomai, sudarydami chloro jonus:



Priešingų krūvių jonai, susijungdami jonine jungtimi, sudaro kobalto chlorido molekulę:



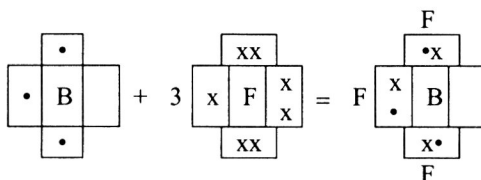
H_2 – vandenilio molekulė. Vandenilio atome yra vienas elektronas. Susitikus dviem priešingos krypties elektronus turintiems vandenilio atomams, susidaro abiem atomams bendra elektronų pora. Du vandenilio atomai susijungia kovalentine nepoline jungtimi:



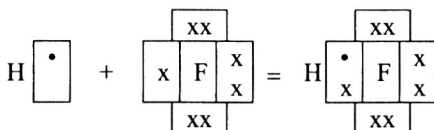
HBF_4 fluorboratinė rūgštis susidarė reaguojant boro fluoridui su fluoro vandeniliu:



Boro fluoride tarp boro ir fluoro kovalentinė jungtis, kuri susidarė fluorui ir borui duodant po vieną elektroną bendroms (trims) elektronų poroms sudaryti, lieka laisva boro orbitalė.



Fluoro vandenilyje jungtis tarp fluoro ir vandenilio taip pat kovalentinė, ją sudaro bendra vandenilio ir fluoro elektronų pora, lieka nepanaudotos jungčiai sudaryti elektronų poros.



Boro fluoride laisva boro orbitalė paima fluoro elektronų porą ir tarp jų fluorboratinėje rūgštyje susidaro koordinacinė jungtis.

Uždaviniai

1. Kokios jungtys yra cheminiuose junginiuose: KCl , SO_2 , H_2 ? Paaiškinkite jų susidarymą.
2. Kokios jungtys yra cheminiuose junginiuose: CuBr_2 , Br_2 , K_2Se ? Paaiškinkite jų susidarymą.
3. Kuriame junginyje yra joninė, kuriame kovalentinė polinė jungtis: AlCl_3 , NH_3 ? Paaiškinkite jų susidarymą.

4. Kuriame junginyje yra kovalentinė nepolinė, kuriame joninė jungtis: CuO , O_2 ? Paaiškinkite jų susidarymą.
5. Tarp kurių molekulių susidaro vandenilinė jungtis: H_2SO_4 , HF , H_2 ? Paaiškinkite vandenilinės jungties atsiradimo priežastį.
6. Kokios jungtys yra NH_4Cl molekulėje? Išvardinkite jungtis ir paaiškinkite jų susidarymą.
7. Išnagrinėkite chemines jungtis junginiuose: CO_2 , Cl_2 , FeCl_2 . Paaiškinkite jų susidarymą.
8. Kurios cheminės jungtys susidaro reaguojant vandeniliui su chloru? Užrašykite susidarančius junginius ir paaiškinkite jungtis.
9. Pateikite junginių, kuriuose yra kovalentinė polinė ir joninė jungtys, pavyzdžių. Paaiškinkite jungčių susidarymą.
10. Tarp kurių molekulių susidaro vandenilinė jungtis: NaOH , H_2O , CH_4 ? Paaiškinkite vandenilinės jungties susidarymo priežastį.
11. Kokios cheminės jungtys susidaro tarp anglies ir vandenilio metane (CH_4), tarp chloro ir vandenilio chloro vandenilyje (HCl)?
12. Išnagrinėkite, kokios cheminės jungtys yra junginiuose: HF , F_2 , KF .
13. Išnagrinėkite, kokios cheminės jungtys yra junginiuose: H_2O , SO_2 , NH_3 .
14. Išnagrinėkite cheminių jungčių pobūdį junginiuose: ZnCl_2 , CCl_4 .
15. Nurodykite jungtis, kurios yra cheminiuose junginiuose: NiBr_2 , SiO_2 . Paaiškinkite jų susidarymą.
16. Kokios cheminės jungtys susidaro reaguojant aliuminiui su chloru ir vandeniliui su jodu? Užrašykite reakcijas ir paaiškinkite jungtis.
17. Kuriame junginyje yra kovalentinė polinė, kuriame – kovalentinė nepolinė jungtis: SO_2 , H_2O ? Paaiškinkite, kodėl?
18. Nurodykite, kokios jungtys yra junginiuose SO_3 , FeCl_3 , N_2 . Paaiškinkite jų susidarymą.

19. Pateikite junginių, kuriuose yra kovalentinė nepolinė ir koordinacinė jungtys, pavyzdžių. Paaiškinkite jų susidarymą.
20. Išnagrinėkite, kokios cheminės jungtys yra junginiuose: Li_2S , J_2 , KBr ?

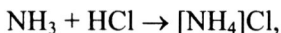
4. KOMPLEKSINIAI JUNGINIAI

Teorinė dalis

Kompleksiniais junginiais vadinami junginiai, į kuriuos įeina daugiau ar mažiau patvarūs sudėtingi (kompleksiniai) jonai ar molekulės, galintys egzistuoti tiek tirpalo, tiek kristalų pavidalu.

Kompleksinių junginių sandara

Kompleksiniai junginiai gaunami jungiantis neutralioms molekulėms, pvz.:



Kompleksiniai junginiai gali turėti:

- 1) kompleksinį katijoną, pvz.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,
- 2) kompleksinį anijoną, pvz.: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,
- 3) kompleksinį katijoną ir anijoną, pvz.: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
- 4) kompleksą – neelektrolitą, pvz.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Kompleksinių junginių sandarą aiškina **koordinacinė teorija**. Pagal ją, kompleksinis junginys sudarytas iš vidinės ir išorinės koordinacinių sferų.

Komplekso vidinė koordinacinė sfera susideda iš kompleksadario ir ligandų. Formulėse vidinė komplekso sfera žymima laužtiniais skliausteliais.

Kompleksinių junginių **kompleksadaris** užima centrinę vietą. Kompleksadariu būna:

- 1) metalų jonai, pvz.: Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pt^{4+} ir kt.,
- 2) metalų, priklausančių *d* elementams, neutralūs atomai, pvz.: Cr, Mn, Fe, Re, Mo,
- 3) nemetalų jonai, pvz.: B^{3+} , N^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} .

Ligandai (adendai) išsidėsto aplink kompleksadari. Ligandais būna:

- 1) neigiami jonai, pvz.: OH^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , CN^- , CO_3^{2-} ir kt.,
- 2) polinės molekulės, pvz.: H_2O , NH_3 , NO , CO , PH_3 ir kt.,
- 3) linkusios poliarizuotis molekulės, pvz.: $(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2$ – etilendiaminas ir kt.

Koordinacinis skaičius – tai skaičius, rodantis, kiek ligandų susijungę su kompleksadariu. Žinomi įvairūs koordinaciniai skaičiai: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12. Dažniausiai pasikartoja šie:

6 – Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} jonams,

4 – Cu^{2+} , Pt^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+} , Cd^{2+} jonams.

Koordinacinis skaičius visada didesnis už kompleksadario valentingumą.

Komplekso išorinę koordinacinę sferą sudaro jonai, esantys toliau nuo kompleksadario. Formulėse tai jonai, esantys už laužtinių skliaustų. Pvz., junginio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

- 1) komplekso vidinė koordinacinė sfera – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,
- 2) kompleksadaris – Fe^{2+} ,
- 3) ligandai (adendai) – CN^- ,
- 4) koordinacinis skaičius – 6,
- 5) komplekso išorinė koordinacinė sfera – 4K^+ .

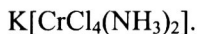
Žinant koordinacinės teorijos pagrindinius teiginius, galima sudaryti kompleksinių junginių formules, rasti kompleksadario krūvį ir koordinacinį skaičių.

Pavyzdžiai

1 pavyzdys

Sudaryti iš CrCl_3 , KCl , 2NH_3 kompleksinį junginį. Chromo koordinacinis skaičius lygus 6.

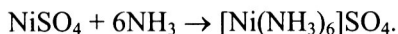
Sprendimas



2 pavyzdys

Parašyti kompleksinio junginio $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ susidarymo reakciją.

Sprendimas



Kontroliniai klausimai

1. Kokie junginiai vadinami kompleksiniais?
2. Kaip gaunami kompleksiniai junginiai?
3. Kaip gali būti sudaryti kompleksiniai junginiai?
4. Kas yra kompleksinis katijonas?
5. Kas yra kompleksinis anijonas?
6. Kas yra kompleksinis neelektrolitas?
7. Kas sudaro kompleksinių junginių:
 - a) vidinę koordinacinę sferą,
 - b) išorinę koordinacinę sferą?
8. Kas yra kompleksadaris?
9. Kas gali būti kompleksadariu?
10. Kas yra ligandai (adendai)?
11. Kas gali būti ligandais?
12. Ką rodo kompleksadario koordinacinis skaičius?
13. Koks dažniausiai būna koordinacinis skaičius?
14. Panagrinėkite pateiktų junginių sandarą:

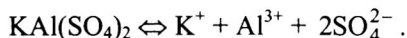


15. Iš pateiktų junginių sudarykite kompleksinius junginius:

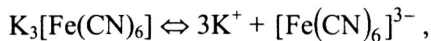
- $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$, 2KNO_3 , 2HNO_3 . Kobalto koordinacinis skaičius – 6;
- CuSO_4 , 4NH_3 . Vario koordinacinis skaičius – 4;
- PtCl_4 , 2KCl . Platinos koordinacinis skaičius – 6.

Dvigubos druskos. Kompleksinių junginių disociacija

Kompleksinių junginių grupei priskiriamos dvigubos druskos, pvz., $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, ir kristalohidratai, pvz., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dvigubos druskos yra labai nepatvarūs kompleksiniai junginiai. Pagrindinis skirtumas tarp dvigubų ir kompleksinių druskų yra tas, kad dvigubos druskos vandenyje disocijuoja į visus jas sudarančius jonus. Pvz.:



Kompleksiniai junginiai vandenyje disocijuoja į kompleksinį joną ir jonus, esančius išorinėje koordinacinėje sferoje. Pvz.:

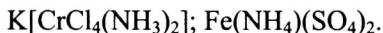
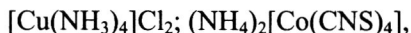


Tirpalą skiedžiant vandeniu, kompleksinių junginių disociacijos laipsnis didėja.

Kontroliniai klausimai

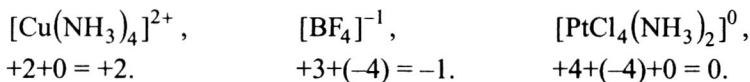
- Kokia jungtis vadinama koordinacine (donorine akseptorine)?
- Kaip aiškinamas koordinacinės lygties susidarymas?
- Kas gali būti donoru?
- Kas gali būti akseptoriumi?

5. Kokie junginiai vadinami dvigubomis druskomis?
6. Kaip disocijuoja dvigubos druskos?
7. Kaip disocijuoja kompleksiniai junginiai?
8. Kaip kinta kompleksinio junginio disociacijos laipsnis, skiedžiant tirpalą vandeniu?
9. Parašyti šių junginių disociacijos lygtis:



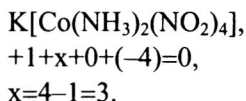
Kompleksinio jono ir kompleksadario krūvio skaičiavimas

1. Kompleksinio jono krūvis lygus kompleksadario ir ligando krūvių algebrinei sumai. Pvz.:



2. Apie kompleksinio jono krūvį galima spręsti iš išorinėje koordinacinėje sferoje esančių jonų krūvių (žr. kompleksinių junginių disociacijos lygtis).

Kompleksadario krūvis skaičiuojamas pagal bendrą taisyklę: junginių sudarančių elementų krūvių algebrinė suma turi būti lygi nuliui. Pvz.:



P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

Rasti kompleksiniame junginyje $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleksadario krūvį ir koordinacinį skaičių.

Sprendimas

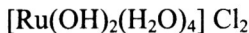
Koordinacinis skaičius rodo, kiek neutralių molekulių arba neigiamų jonų yra prisijungęs centrinis atomas (kompleksadaris). Šiuo atveju kompleksadaris (Fe) yra prisijungęs 6CN^- jonus. Vadinasi, Fe koordinacinis skaičius lygus 6.

Kompleksadario krūvis nustatomas remiantis tuo, kad kompleksiniame junginyje teigiamų krūvių suma lygi neigiamų krūvių sumai, t. y. kompleksinis junginys yra elektriškai neutralus. Taigi:

$$\begin{array}{l} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \\ +1 \cdot 3 + x + (-1) \cdot 6 = 0, \quad x = +3. \end{array}$$

2 pavyzdys

Išnagrinėti kompleksinį junginį:



ir parašyti jo disociacijos reakcijos lygtį.

Sprendimas

Kompleksadaris šiame junginyje – Fe jonas.

Kompleksadario koordinacinis skaičius lygus 6, kadangi šis yra prisijungęs 6 ligandus (du OH^- jonus ir 4 neutralias vandens molekules).

Nustatome kompleksadario krūvį:

$$x + (-1) \cdot 2 + 0 \cdot 4 + (-1) \cdot 2 = 0, \quad x = +4.$$

Vadinasi, kompleksadaris yra Ru^{4+} jonas.

Disociacijos lygtis:



3 pavyzdys

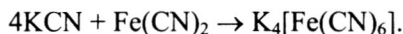
Parašyti kompleksinio junginio susidarymo reakciją iš nurodytų medžiagų:



Skliausteliuose nurodyti ligandai ir kompleksadario koordinacinis skaičius.

Sprendimas

Iš užduoties sąlygos matome, kad ligandai yra neigiami CN^- jonai, jų kompleksadaris (Fe^{2+}) prisijungęs 6. Teigiami K^+ jonai sudaro išorinę kompleksinio junginio sferą. Taigi reakcijos lygtis:



Kompleksinio junginio pavadinimas

Kompleksadario prijungtų adendų skaičiui ir išorinėje koordinacinėje sferoje esančių jonų skaičiui rasti vartojami graikiški skaičių pavadinimai (mono, di, tri, tetra, penta, hekso ir kt.). Kompleksadario krūvis žymimas romėnišku skaičiumi skliausteliuose (kompleksiniame katijone – po kompleksadario, kompleksiniame anijone – prieš kompleksadari).

Jei junginyje yra kompleksinis katijonas – sakomi prijungtų ligandų, kompleksadario (lietuviškai) ir išorinėje koordinacinėje sferoje esančių jonų pavadinimai. Pvz.:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ – diamoniako sidabro (I) nitratas,

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – tetraamoniako vario (II) dichloridas.

Jei junginyje yra kompleksinis anijonas, sakomi išorinės sferos jonų, prijungtų ligandų ir kompleksadario pavadinimai.

Kompleksadario pavadinimas sudaromas, prie kompleksadario lotyniško pavadinimo pridedant galūnę „-atas“. Pvz.:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – trikalio heksaciano (III) feratas,

$K_2[PtCl_4]$ – dikalio tetrachloro (II) platinatas.

Kontroliniai klausimai

1. Kaip apskaičiuojamas kompleksinio jono krūvis?
2. Kaip apskaičiuojamas kompleksadario krūvis?
3. Kaip sudaromi pavadinimai:
 - a) junginių, kuriuose yra kompleksinis katijonas,
 - b) junginių, kuriuose yra kompleksinis anijonas?

Uždaviniai

- I. Išnagrinėti kompleksinius junginius (nurodyti kompleksadari, jo krūvį, koordinacinį skaičių) ir parašyti disociacijos reakcijos lygtis:
 1. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$,
 2. $[Co(NH_3)_6]Br_3$,
 3. $K_2[Co(SCN)_4]$,
 4. $Na_3[Co(NO_2)_6]$,
 5. $[Ag(NH_3)_2]Cl$,
 6. $Na_2[PtCl_6]$,
 7. $K[Au(CN)_2]$,
 8. $K[Co(NH_3)_2Cl_4]$,
 9. $[Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$,
 10. $[Ru(OH)_2(H_2O)_4]Cl_4$.
- II. Parašyti kompleksinių junginių susidarymo iš nurodytų medžiagų reakcijų lygtis (skliausteliuose pateikiami ligandai ir kompleksadarių koordinaciniai skaičiai):
 11. $KNO_2 + Co(NO_2)_3 (NO_2^-; 6)$,
 12. $NiCl_2 + NH_3 (NH_3; 4)$,
 13. $KCN + Fe(CN)_2 (CN^-; 4)$,

14. $\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_3 (\text{CN}^-; 4),$
15. $\text{BF}_3 + \text{NaF} (\text{F}^-; 4),$
16. $\text{PtCl}_4 + \text{KCl} (\text{Cl}^-; 6),$
17. $\text{AgCN} + \text{KCN} (\text{CN}^-; 2),$
18. $\text{Au}(\text{CN})_3 + \text{KCN} (\text{CN}^-; 4),$
19. $\text{SiF}_4 + \text{HF} (\text{F}^-; 6),$
20. $\text{Ru}(\text{OH})_4 + \text{KOH} (\text{OH}^-; 6).$

5. TERMOCHEMIJA

Teorinė dalis

Cheminių reakcijų lygtys, kuriose nurodytas sistemos energijos pokytis, vadinamos **termocheminėmis lygtimis**. Šiluminės energijos kiekis, išsiskiriantis arba suvartojamas cheminės reakcijos metu, vadinamas **šiluminiu efektu** (reakcijos šiluma).

Sudėtinės medžiagos **susidarymo šiluma**, arba standartine susidarymo entalpija, vadinamas šilumos kiekis, išsiskiriantis ar suvartojamas susidarant iš elementų vienam junginio moliui; ji žymima $\Delta H^0 \text{ kJ/mol}$. Elemento susidarymo šilumą įprasta laikyti lygia nuliui. Lavuazjė ir Laplaso dėsnis rodo, kad junginio susidarymo šiluma lygi jo skilimo į vienines medžiagas šilumai, bet su priešingu ženklu.

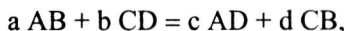
Reakcijų, vykstančių išsiskiriant šilumai, šiluminiai efektai laikomi neigiamais, pvz.:



Reakcijų, kurioms vykstant, šiluma sunaudojama, šiluminiai efektai laikomi teigiamais, pvz.:



Reakcijos šiluminis efektas, arba reakcijos entalpijos pokytis, apskaičiuojamas pagal Heso dėsnio išvadą: reakcijos entalpijos pokytis lygus reakcijos produktų standartinių entalpijų sumai be pradinių medžiagų standartinių entalpijų sumos. Sumuojant standartinius entalpijų dydžius, jie dauginami iš koeficientų, esančių reakcijos lygtyje prie atitinkamų medžiagų, pvz.:



AB, CD, AD, CB – medžiagos,

a, b, c, d, – medžiagų koeficientai lygtyje.

$$\Delta H^0 = (c \Delta H_{\text{AD}}^0 + d \Delta H_{\text{CB}}^0) - (a \Delta H_{\text{AB}}^0 + b \Delta H_{\text{CD}}^0),$$

ΔH_{AB}^0 , ΔH_{AD}^0 , ΔH_{CD}^0 , ΔH_{CB}^0 – atitinkamų medžiagų susidarymo standartinės entalpijos (standartinės susidarymo šilumos).

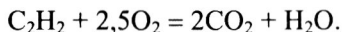
P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

Apskaičiuoti acetileno reakcijos šiluminį efektą, žinant, kad $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 226,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -241,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$.

Sprendimas

Parašome reakcijos lygtį:



Užrašome Heso dėsnio išvadą šiai lygčiai:

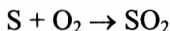
$$\Delta H^0 = (2 \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 + 2,5 \Delta H_{\text{O}_2}^0).$$

$\Delta H_{O_2}^0 = 0$, kadangi tai vieninė medžiaga (elementas).

$$\Delta H^0 = -2 \cdot 393,5 - 241,8 - 226,8 = -1255,6 \text{ kJ}.$$

2 pavyzdys

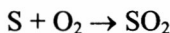
Koks kiekis šilumos išsiskirs, susidarant 3,2 g SO₂, jeigu sieros degimo reakcijoje



išsiskyrė $\Delta H^0 = -297 \text{ kJ}$ šilumos?

Sprendimas

Iš reakcijos



matome, kad, susidarant 1 moliui (64 g) SO₂, išsiskyrė -297 kJ šilumos.

Šis šilumos kiekis ir yra molinė SO₂ susidarymo šiluma $\Delta H_{SO_2}^0 =$

-297 kJ/mol . Susidarant 6,4 g SO₂, išsiskirs šilumos:

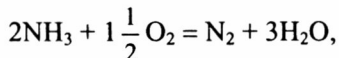
$$64 \text{ g (SO}_2\text{)} - -297 \text{ kJ},$$

$$3,2 \text{ g (SO}_2\text{)} - x,$$

$$x = -14,85 \text{ kJ}.$$

3 pavyzdys

Apskaičiuokite amoniako degimo reakcijos šiluminį efektą



jei H₂O ir NH₃ susidarymo šiluma (kJ/mol): $-241,88$ ir $-46,2$.

Sprendimas

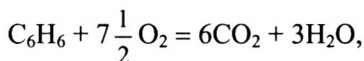
$$\Delta H^0 = -3 \cdot 241,88 - (-2 \cdot 46,2) = -633,24 \text{ kJ}.$$

4 pavyzdys

Kiek išsiskirs šilumos, sudegus 19,5 g benzolo C_6H_6 ?

Sprendimas

Benzolo, H_2O (g) ir CO_2 susidarymo šiluma (kJ/mol): +49,9; -241,88; -393,62.



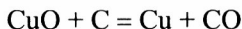
$$\Delta H = -6 \cdot 393,62 - 3 \cdot 241,88 - 49,0 = -3136,36 \text{ kJ}.$$

Degant C_6H_6 g moliui, t. y. 78 g, išsiskiria 3139,36 kJ šilumos, o degant 19,5 g C_6H_6 , išsiskiria

$$\frac{19,5 \cdot 3136,36}{78} = 784,09 \text{ kJ}.$$

5 pavyzdys

Apskaičiuokite CuO susidarymo šilumą, kai reakcijos šiluminis efektas



lygus +44,45 kJ, o CO susidarymo šiluma lygi -110,55 kJ/mol.

Sprendimas

CuO susidarymo šiluma pažymima $\Delta H_{CuO \text{ susid.}}$. Tada pagal Heso dėsnį: $+44,45 = -110,55 - \Delta H_{CuO \text{ susid.}}$

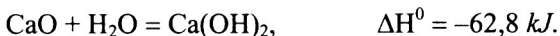
$$\Delta H_{CuO \text{ susid.}} = -110,55 - 44,5 = -155,0 \text{ kJ/mol}.$$

Kontroliniai klausimai

1. Ką vadiname reakcijos šiluminiu efektu?
2. Kokiais vienetais išreiškiamas cheminių reakcijų šiluminis efektas?
3. Kokias reakcijas vadiname egzoterminėmis?
4. Kokias reakcijas vadiname endoterminėmis?
5. Kas yra sudėtinės medžiagos susidarymo šiluma?
6. Kam lygi elementų susidarymo šiluma?
7. Kaip formuluojamas Lavuazjė ir Laplaso dėsnis?
8. Kaip formuluojamas pagrindinis termochemijos (Heso) dėsnis?
9. Kaip formuluojama Heso dėsnio išvada?
10. Kokios lygtys vadinamos termocheminėmis?
11. Kaip, žinant Heso dėsnio išvadą, apskaičiuojama:
 - a) reakcijos šiluminis efektas,
 - b) medžiagos susidarymo šiluma?

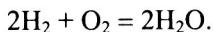
Uždaviniai

1. Koks šilumos kiekis išsiskiria reaguojant 28 g CaO su vandeniu?



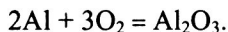
Ats.: $-31,4 \text{ kJ}$.

2. Kam lygus vieno molio Fe_2O_3 redukavimo aliuminiu šiluminis efektas? Žinoma, kad $\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -822,1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1669,8 \text{ kJ/mol}$. Ats.: $-847,7 \text{ kJ}$.
3. Reaguojant 4 g vandenilio su deguonimi, išsiskyrė $483,7 \text{ kJ}$ ($\Delta H^0 = -483,7 \text{ kJ}$) šilumos. Raskite molinę vandens susidarymo šilumą:



Ats.: $-241,85 \text{ kJ/mol}$.

4. Reaguojant 27 g aliuminio su deguonimi, išsiskyrė 834,9 kJ šilumos. Raskite, kam lygi molinė Al_2O_3 susidarymo šiluma ($\Delta H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3}$):



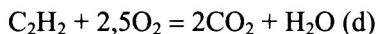
Ats.: $-1669,8 \text{ kJ/mol}$.

5. Kiek šilumos sunaudojama skylant 22,4 L vandens garų, kai žinoma:



Ats.: $-241,85 \text{ kJ}$.

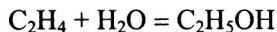
6. Kam lygi acetileno molinė susidarymo šiluma, kai reakcijos



šiluminis efektas $\Delta H^0 = -1255,6 \text{ kJ}$, $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -241,83 \text{ kJ/mol}$,

$\Delta H^0_{\text{CO}_2} = -393,51 \text{ kJ/mol}$? Ats.: $226,75 \text{ kJ/mol}$.

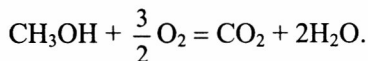
7. Kam lygus reakcijos



šiluminis efektas, kai $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -241,83 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} =$

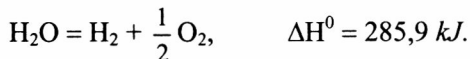
$-235,31 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0_{\text{C}_2\text{H}_4} = 52,28 \text{ kJ/mol}$? Ats.: $-45,76 \text{ kJ}$.

8. Kam lygi molinė metilo alkoholio CH_3OH susidarymo šiluma, kai $\Delta H^0_{\text{CO}_2} = -393,51 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -241,83 \text{ kJ/mol}$, o reakcijoje išsiskyrė $\Delta H^0 = -686 \text{ kJ}$ šilumos?



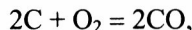
Ats.: 191,17 kJ/mol.

9. Koks šilumos kiekis sunaudojamas, skylant 72 g vandens?



Ats.: 1143,6 kJ.

10. Kam lygi molinė CO susidarymo šiluma



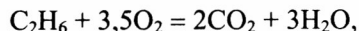
jeigu, susidarant 44,8 L CO, išsiskyrė 221,04 kJ ($\Delta H^0 = -221,04 \text{ kJ}$)? Ats.: -110,52 kJ/mol.

11. Koks šilumos kiekis išsiskirs reaguojant 20 g vandenilio su chloru reakcijoje



Ats.: -1847,5 kJ.

12. Etano degimo reakcija yra

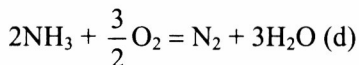


$\Delta H^0 = -1427,84 \text{ kJ}$. Kam lygi etano susidarymo šiluma, kai $\Delta H^0_{\text{CO}_2} = -393,51 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -241,83 \text{ kJ/mol}$?

Ats.: -84,67 kJ/mol.

13. Koks šilumos kiekis išsiskirs susidarant 4,4 g CO₂, jeigu anglies degimo reakcijoje išsiskyrė 393,5 kJ šilumos ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$)? Ats.: -39,35 kJ.

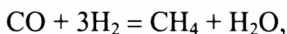
14. Kam lygi molinė NH_3 susidarymo šiluma, kai reakcijos



šiluminis efektas $\Delta H^0 = -633,11 \text{ kJ}$, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -241,83 \text{ kJ/mol}$?

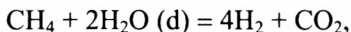
Ats.: $-46,21 \text{ kJ/mol}$.

15. Kiek šilumos išsiskiria reakcijoje



kai $\Delta H_{\text{CO}}^0 = -110,52 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{CH}_4}^0 = -74,85 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -241,83 \text{ kJ/mol}$? Ats.: $-206,16 \text{ kJ/mol}$.

16. Raskite šilumos kiekį, sunaudojamą 100 L vandenilio pagaminti reakcijoje



$\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -395 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -242 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{CH}_4}^0 = -75 \text{ kJ/mol}$. Ats.: 183 kJ .

17. Kiek išsiskirs šilumos, reaguojant 10 L vandenilio su siera?



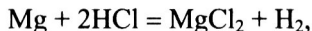
Ats.: -9 kJ .

18. Fe_2O_3 redukavimo vandeniliu reakcijoje



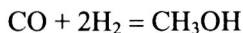
sunaudojama $96,61 \text{ kJ}$ šilumos. Raskite, kiek šilumos sunaudojama redukuojant $1,5 \text{ kg}$ Fe_2O_3 . Ats.: 906 kJ .

19. Koks šilumos kiekis išsiskirs reaguojant 2,43 g Mg su druskos rūgštimi?



$$\Delta H_{\text{MgCl}_2}^0 = -642 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{\text{HCl}}^0 = -92 \text{ kJ/mol}. \text{ Ats.: } -45,8 \text{ kJ}.$$

20. Raskite reakcijos



$$\text{šiluminį efektą, žinodami, kad } \Delta H_{\text{CO}}^0 = -110 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = -238,05 \text{ kJ/mol}. \text{ Ats.: } -128 \text{ kJ}.$$

6. CHEMINĖ KINETIKA IR PUSIAUSVYRA

Teorinė dalis

Cheminė kinetika

Cheminę reakciją apibūdina tam tikras greitis. Jis matuojamas reaguojančių medžiagų koncentracijų pasikeitimu per laiko vienetą. Cheminės reakcijos gali būti **homogeninės ir heterogeninės**. **Reakcijos, kai reaguoja vienodos fazės medžiagos, vadinamos homogeninėmis.** Pavyzdžiui, ištirpusių medžiagų, dujų reakcijos. **Reakcijos, kai reaguoja skirtingų fazių medžiagos, vadinamos heterogeninėmis.** Pavyzdžiui, ištirpusių medžiagų reakcijos su kieta medžiaga, dujų reakcijos su kieta medžiaga.

Cheminių reakcijų greitis priklauso nuo įvairių veiksnių, tačiau pagrindiniai iš jų yra reaguojančiųjų medžiagų koncentracija, temperatūra ir katalizatoriai.

Cheminės reakcijos greitis yra tiesiog proporcingas reaguojančiųjų medžiagų koncentracijų sandaugai. Tai veikiančiųjų masių dėsnis, kurio matematinę išraišką galima pritaikyti cheminėms reakcijoms.

Reakcijos $nA + mB \rightarrow pC$ greitį galima išreikšti lygtimi:

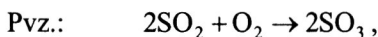
$$v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m,$$

v – reakcijos greitis,

k – proporcingumo koeficientas, vadinamas reakcijos greičio konstanta,

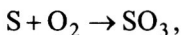
C_A ir C_B – reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos,

n ir m – stecheometriniai cheminės lygties koeficientai.



$$v = k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Veikiančiųjų masių dėsnis taikomas ir heterogeninėms reakcijoms, tačiau šiuo atveju reakcijos greitis priklauso nuo ištirpusių bei dujinių medžiagų koncentracijų ir nepriklauso nuo kietų medžiagų koncentracijų. Pvz., sieros degimo reakcijos greitis priklauso tik nuo deguonies koncentracijos:



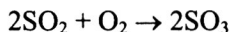
$$v = k \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Remiantis šiais dėsniniais, galima atlikti daug skaičiavimų.

P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

Kaip pasikeis reakcijos



greitis, jeigu dujų tūrį sumažinsime 3 kartus?

Sprendimas

Reakcijos greičio išraiška šiai reakcijai bus tokia:

$$v = k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Sumažinus dujų tūrį 3 kartus, reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos padidės 3 kartus, todėl reakcijos greičio išraiška bus:

$$v = k \cdot 3C_{\text{SO}_2}^2 \cdot 3C_{\text{O}_2},$$

$$v = k \cdot 27C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

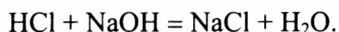
Reakcijos greitis padidės 27 kartus.

2 pavyzdys

1 L 2 M HCl sumaišytas su 1 L 4 M NaOH. Apskaičiuoti reakcijos greitį.

Sprendimas

Pirmiausia parašoma reakcijos lygtis:



Reakcijos greičio išraiška šiai reakcijai:

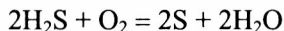
$$v = k \cdot C_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{NaOH}}.$$

Kadangi bendras reakcijos mišinio tūris lygus 2 L, tai HCl ir NaOH koncentracijos bus dvigubai mažesnės už pradines koncentracijas, o reakcijos greitis bus:

$$v = k \cdot 1 \cdot 2 = 2k.$$

3 pavyzdys

Kaip pasikeis reakcijos



greitis, jeigu slėgį padidinsime 3 kartus?

Sprendimas

Reakcijos greičio išraiška šiai reakcijai:

$$v = k \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Padidinus slėgį 3 kartus, reaguojančiųjų dujinių medžiagų koncentracijos taip pat padidės 3 kartus. Tuomet reakcijos greitis bus:

$$v = k \cdot (3C_{\text{H}_2\text{S}})^2 \cdot 3C_{\text{O}_2} = 27 k \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Matome, kad reakcijos greitis padidės 27 kartus.

Reakcijos greičio priklausomumas nuo temperatūros išreiškiamas van't Hoofo taisykle: padidinus temperatūrą 10°C , reakcijos greitis padidės 2–4 kartus. Skaičius, rodantis, kiek kartų padidėja reakcijos greitis, pakėlus temperatūrą 10°C , vadinamas **temperatūriniu reakcijos greičio koeficientu**.

Reakcijos greičio (arba konstantos) priklausomumas nuo temperatūros išreiškiamas lygtimi:

$$\frac{v_{t+\Delta t}}{v_t} = \frac{k_{t+\Delta t}}{k_t} = \gamma^{10},$$

v_t ir k_t – reakcijos greitis ir konstanta, esant $t^\circ\text{C}$ temperatūrai,

$v_{t+\Delta t}$ ir $k_{t+\Delta t}$ – reakcijos greitis ir konstanta, esant $(t + \Delta t)^\circ\text{C}$ temperatūrai,

γ – temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas.

4 pavyzdys

Temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas yra 2,5. Kiek kartų padidės reakcijos greitis, pakėlus temperatūrą nuo 20 iki 65 °C?

Sprendimas

Surandame Δt :

$$\Delta t = 65 - 20 = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Pažymime reakcijos greitį, esant 20 °C ir 65 °C temperatūroms, atitinkamai v ir v_1 . Reikšmes įstatome į lygtį:

$$\frac{v_1}{v} = 2,5^{\frac{45}{10}} = 2,5^{4,5},$$

$$\lg \frac{v_1}{v} = 4,5 \lg 2,5 = 4,5 \cdot 0,4 = 1,8,$$

$$\frac{v_1}{v} \approx 63.$$

Reakcijos greitis padidės 63 kartus.

Kontroliniai klausimai

1. Kas yra reakcijos greitis ir kaip jis matuojamas?
2. Kokios įtakos reakcijos greičiui turi reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos?
3. Kaip formuluojamas veikiančiųjų masių dėsnis?
4. Kokios reakcijos vadinamos:
 - a) homogeninėmis,
 - b) heterogeninėmis?
5. Kaip išreiškiamas reakcijos greitis homogeninėms ir heterogeninėms reakcijoms?
6. Kokios įtakos reakcijos greičiui turi temperatūra?
7. Kas yra temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas?
8. Kaip apskaičiuojamas reakcijos greičio pasikeitimas, pakeitus:

- a) medžiagų koncentracijas,
- b) temperatūrą,
- c) slėgį?

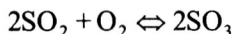
Cheminė pusiausvyra

Reakcijos, kurios vienu metu vyksta dviem priešingomis kryptimis, vadinamos grįžtamosiomis. Kai tiesioginės ir atbulinės reakcijų greičiai yra lygūs ir visų reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos pastovios, reakcija yra cheminėje pusiausvyroje. Cheminė pusiausvyra apibūdinama pusiausvyros konstanta (K), kurios matematinę išraišką galima pritaikyti cheminėms reakcijoms.

Reakcijos $nA + mB \rightarrow pC$ pusiausvyros konstanta išreiškiama lygtimi:

$$K = \frac{C_C^p}{C_A^n \cdot C_B^m}.$$

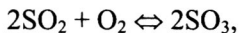
Pavyzdžiui, reakcijos



$$K = \frac{C_{\text{SO}_3}^2}{C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}.$$

Cheminės pusiausvyros būklė priklauso nuo reaguojančiųjų medžiagų koncentracijų, temperatūros ir slėgio (jeigu reaguoja dujos arba garai). Jeigu pakeičiamas bent vienas iš šių dydžių, pusiausvyra pasislenka. Kryptį, kuria pasislenka pusiausvyra, nurodo Le Šateljė principas.

Pakeitus vieną iš sąlygų, kurioms esant sistema yra cheminėje pusiausvyroje, pusiausvyra pasislenka ta kryptimi, kuri priešinasi padarytam pakeitimui. Pvz.:



$$\Delta H = -193 \text{ kJ}.$$

Šioje sistemoje gali vykti tokie pusiausvyros poslinkiai:

1. Padidinus SO_2 arba O_2 koncentracijas ir sumažinus SO_3 koncentraciją, pusiausvyra pasislenka į dešinę, nes, vykstant tiesioginei reakcijai, sumažės SO_2 , O_2 ir padidės SO_3 koncentracijos.
Didinant SO_3 arba mažinant SO_2 bei O_2 koncentracijas, pusiausvyra pasislenka į kairę.
2. Sumažinus temperatūrą, pusiausvyra pasislenka į dešinę, nes SO_3 susidaro išsiskiriant šilumai. Padidinus temperatūrą, pusiausvyra pasislenka į kairę, t. y. į tos reakcijos pusę, kuriai vykstant, suvartojama šiluma.
3. Padidinus slėgį, pusiausvyra pasislenka į dešinę, nes šioje pusėje yra mažesnis dujų molekulių skaičius. Sumažinus slėgį, pusiausvyra pasislinks į kairę, t. y. į tą pusę, kurioje dujų molekulių skaičius yra didesnis.

Kontroliniai klausimai

1. Kokios reakcijos vadinamos grįžtamosiomis?
2. Kas yra cheminė pusiausvyra?
3. Kas yra pusiausvyros konstanta?
4. Kaip išreiškiama pusiausvyros konstanta reakcijų:
 - a) homogeninių,
 - b) heterogeninių?
5. Kaip apskaičiuojama pusiausvyros konstanta ir pradinės reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos, žinant pusiausvyros koncentracijas?
6. Kaip formuluojamas Le Šateljė principas?
7. Į kurią pusę pasislinks cheminė pusiausvyra, keičiant:
 - a) koncentracijas,
 - b) temperatūrą,
 - c) slėgį?

Katalizė

Reakcijos greičiui didelę įtaką turi katalizatoriai. Tai tokios medžiagos, kurios pakeičia reakcijos greitį. Katalizatoriai po reakcijos lieka nepakitę. Katalizė yra skirstoma į **homogeninę ir heterogeninę**.

Homogeninė katalizė yra tokia, kai katalizatorius ir reaguojančiosios medžiagos yra vienos fazės. Homogeninės katalizės mechanizmas aiškinamas tarpinių junginių susidarymo teorija.

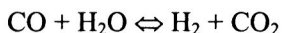
Heterogeninė katalizė yra tokia, kai katalizatorius ir reaguojančiosios medžiagos sudaro skirtingas fazes. Heterogeninės katalizės mechanizmas aiškinamas adsorbcija. Dėl adsorbcijos padidėja ne tik reaguojančiųjų medžiagų koncentracija katalizatoriaus paviršiuje, bet ir jų aktyvumas, padidinantis reakcijos greitį.

Kontroliniai klausimai

1. Kas yra katalizė?
2. Kokios medžiagos vadinamos katalizatoriais?
3. Kas yra homogeninė katalizė?
4. Kaip aiškinamas homogeninės katalizės mechanizmas?
5. Kas yra heterogeninė katalizė?
6. Kaip aiškinamas heterogeninės katalizės mechanizmas?

5 pavyzdys

Reakcijos



pusiausvyros konstanta, esant 800 °C temperatūrai, lygi 1. Apskaičiuoti visų medžiagų koncentracijas, esant pusiausvyrai, kai pradinės koncentracijos: $C_{\text{CO}} = 2 \text{ mol/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol/L}$.

Sprendimas

Pusiausvyros konstanta šiai sistemai:

$$K = \frac{C_{H_2} \cdot C_{CO_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}.$$

Darome prielaidą, kad iki nusistovint pusiausvyrai sureagavo x molių CO. Reakcijos lygtis rodo, kad 1 molis CO, reaguodamas su 1 molio H_2O , sudaro 1 molį CH_2 ir CO_2 . Tada visų medžiagų koncentracijos, esant pusiausvyrai, bus: $C_{CO} = (2-x) \text{ mol/L}$; $C_{H_2O} = (3-x) \text{ mol/L}$; $C_{H_2} = C_{CO_2} = x \text{ mol/L}$. Įrašę šias reikšmes į pusiausvyros konstantos išraišką:

$$\frac{x^2}{(2-x) \cdot (3-x)} = 1,$$

gauname, kad $5x = 6$, arba $x = \frac{6}{5} = 1,2 \text{ mol/L}$.

Tada visų medžiagų pusiausvyros koncentracijos bus:

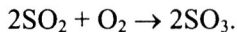
$$C_{CO} = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ mol/L},$$

$$C_{H_2O} = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ mol/L},$$

$$C_{H_2} = C_{CO_2} = 1,2 \text{ mol/L}.$$

Uždaviniai

1. Reakcija vyksta pagal lygtį



Pradinės reaguojančių medžiagų koncentracijos buvo: $C_{SO_2} = 0,04 \text{ mol/L}$, $C_{O_2} = 0,03 \text{ mol/L}$. Kaip pasikeis reakcijos greitis,

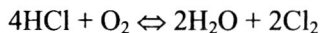
jeigu SO_2 koncentraciją padidinsime iki $0,06 \text{ mol/L}$, o O_2 – iki $0,05 \text{ mol/L}$? Ats.: v padidės 3,75 kartus.

2. Apskaičiuoti reakcijos



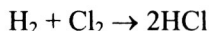
pusiausvyros konstantą, kai pradinė N_2O_4 koncentracija buvo $0,03 \text{ mol/L}$, o nusistovėjus pusiausvyrai, suskilo 40 % N_2O_4 . Ats.: $K = 0,032$.

3. Apskaičiuoti reakcijos



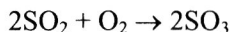
pusiausvyros konstantą, jeigu, nusistovėjus pusiausvyrai, koncentracijos buvo: $C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cl}_2} = 0,14 \text{ mol/L}$; $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ mol/L}$; $C_{\text{O}_2} = 0,32 \text{ mol/L}$. Ats.: $K = 0,75$.

4. Reakcijos



greičio konstanta – 0,15. Reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos: $C_{\text{H}_2} = 0,07 \text{ mol/L} = 0,06 \text{ mol/L}$. Apskaičiuoti reakcijos greitį. Ats.: $v = 0,00063$.

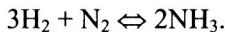
5. Kaip pasikeis reakcijos



greitis, jeigu slėgį padidinsime 3 kartus? Ats.: v padidės 27 kartus.

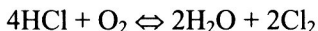
6. Kaip pasikeis reakcijos greitis, pakėlus temperatūrą nuo 20°C iki 60°C , jeigu temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas lygus 3? Ats.: v padidės 81 kartą.

7. Parašyti pusiausvyros konstantą sistemai



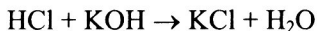
Kokią įtaką pusiausvyrai turės: a) slėgio padidinimas, b) H_2 koncentracijos sumažinimas? Ats.: a) pusiausvyra pasislinks į dešinę; b) pusiausvyra pasislinks į kairę.

8. Apskaičiuoti reakcijos



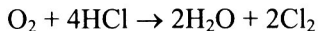
pusiausvyros konstantą, jeigu, nusistovėjus pusiausvyrai, koncentracijos buvo: $C_{\text{HCl}} = 0,3 \text{ mol/L}$; $C_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ mol/L}$; $C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cl}_2} = 0,24 \text{ mol/L}$. Ats.: $K = 1,02$.

9. Kaip pasikeis reakcijos



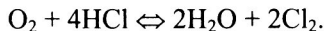
greitis, sumažinus temperatūrą nuo 80°C iki 40°C , jeigu temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas lygus 2?
Ats.: v sumažės 16 kartų.

10. Kaip pasikeis reakcijos



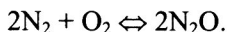
greitis, jeigu O_2 ir HCl koncentraciją padidinsime 5 kartus?
Ats.: v padidės 3125 kartus.

11. Parašyti pusiausvyros konstantą sistemai



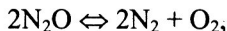
Kokią įtaką pusiausvyrai turės: a) slėgio sumažinimas (visos medžiagos dujos), b) Cl_2 koncentracijos padidinimas?
Ats.: a) į kairę; b) į kairę.

12. Reakcija vyksta pagal lygtį



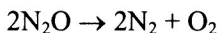
Nusistovėjus pusiausvyrai, medžiagų koncentracijos buvo:
 $C_{\text{N}_2} = 0,07 \text{ mol/L}$; $C_{\text{O}_2} = 0,03 \text{ mol/L}$; $C_{\text{N}_2\text{O}} = 0,05 \text{ mol/L}$.
Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą. Ats.: $K = 17$.

13. Apskaičiuoti pusiausvyros konstantą sistemai



jeigu pradinė N_2O koncentracija buvo $0,08 \text{ mol/L}$, o nusistovėjus pusiausvyrai, liko 30 % N_2O . Ats.: $K = 0,152$.

14. Reakcijos



greičio konstanta, esant 25°C , yra 2,5, o N_2O koncentracija – $0,055 \text{ mol/L}$. Apskaičiuoti reakcijos greitį. Ats.: $v = 0,00756$.

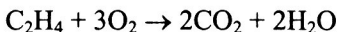
15. Kiek kartų sumažės reakcijos greitis, sumažinus reakcijos mišinio temperatūrą nuo 100°C iki 20°C , kai temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas lygus 3? Ats.: v sumažės 6561 kartą.

16. Parašyti pusiausvyros konstantą sistemai



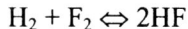
Kokią įtaką pusiausvyrai turės: a) slėgio sumažinimas, b) CO koncentracijos padidinimas? Ats.: a) į dešinę; b) į kairę.

17. Kaip pasikeis reakcijos



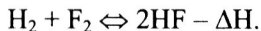
greitis, jeigu slėgį sumažinsime 3 kartus? Ats.: v sumažės 81 kartą.

18. Apskaičiuoti reakcijos



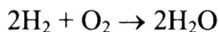
pusiausvyros konstantą, kai pradinės koncentracijos buvo: $C_{\text{H}_2} = C_{\text{F}_2} = 0,07 \text{ mol/L}$, o nusistovėjus pusiausvyrai, sureagavo 90 % H_2 . Ats.: $K = 324$.

19. Parašykite pusiausvyros konstantą sistemai



Kokią įtaką pusiausvyrai turės: a) slėgio padidinimas, b) temperatūros sumažinimas, c) HF koncentracijos sumažinimas? Ats.: a) jokios; b) į dešinę; c) į dešinę.

20. Kaip pasikeis reakcijos



greitis, jeigu H_2 koncentraciją padidinsime 2 kartus, o O_2 koncentraciją sumažinsime 3 kartus? Ats.: v sumažės 1,33 karto.

7. EKVIVALENTAS

Teorinė dalis

Dž. Daltonas nustatė, kad elementai jungiasi ne bet kaip, o tam tikrais kiekiais (masėmis). Masės, kuriomis be likučio reaguoja medžiagos, vadinamos ekvivalentinėmis (lygiavertėmis) masėmis.

Elemento ekvivalentas – tai toks jo kiekis, kuris jungiasi su 1 molio vandenilio atomų arba pakeičia 1 molį vandenilio atomų cheminėse reakcijose. Pvz., susidarant HCl , 1 molis H atomų jungiasi su 1 molio Cl atomų; susidarant H_2O , 1 molis H atomų jungiasi su $\frac{1}{2}$ molio O atomų; susidarant NH_3 , 1 molis H atomų jungiasi su $\frac{1}{3}$ molio N atomų.

Ekvivalento molinė masė žymima E ir reiškia g/mol . Elemento ekvivalento masė randama jo atomų molio masę (A) padalijus iš valentingumo:

$$E = \frac{A}{\text{valentingumas}}, g/mol.$$

Vandenilio ekvivalento masė sutampa su jo atomų molio mase ir lygi $1,008 g/mol$, nes vandenilis yra vienvaleintis. Deguonies ekvivalento masė – $16 : 2 = 8 g/mol$, aliuminio $27 : 3 = 9 g/mol$.

Daugelis elementų vienas su kitu sudaro keletą junginių, ir jų ekvivalentai šiuose junginiuose skirtingi. Pvz., azoto okside NO azotas yra divaleintis, jo ekvivalento masė:

$$E_N = \frac{14}{2} = 7 g/mol.$$

Azoto okside N_2O_5 azotas penkiavaleintis, jo ekvivalento masė:

$$E_N = \frac{14}{5} = 2,8 g/mol.$$

Ekvivalento sąvoka taikoma ir visam junginiui. Junginio ekvivalentas yra toks jo kiekis, kuris be liekanos reaguoja su vandenilio arba kitos medžiagos vienu ekvivalentu. Junginio ekvivalento molio masė randama padalijus jo molio masę iš vieno kurio elemento valentingumo ir jo atomų skaičiaus sandaugos. Pvz., N_2O_5 ekvivalento masė lygi:

$$E_{N_2O_5} = \frac{108}{5 \cdot 2} = 10,8 g/mol,$$

(azotas – penkiavaleintis, turi du atomus).

I jonus disocijuojančių junginių ekvivalentų molio masę randama padalijus jų molio masę iš teigiamų (arba neigiamų) jonų krūvių sumos. Pvz.:

$$\begin{aligned}\text{NaOH} &\Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-, \\ M_{\text{NaOH}} &= 40 \text{ g/mol}, \\ E_{\text{NaOH}} &= \frac{40}{1 \cdot 1} = 40 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$

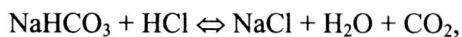
$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{SO}_4 &\Leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}, \\ M_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= 98 \text{ g/mol}, \\ E_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{98}{2 \cdot 1} = 49 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Ca(OH)}_2 &\Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-, \\ M_{\text{Ca(OH)}_2} &= 74 \text{ g/mol}, \\ E_{\text{Ca(OH)}_2} &= \frac{74}{1 \cdot 2} = 37 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$

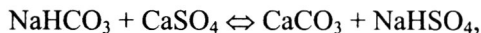
$$\begin{aligned}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 &\Leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}, \\ M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= 342 \text{ g/mol}, \\ E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$

Rūgščių, bazių, druskų ir kitų junginių bei vieninių medžiagų ekvivalentų molio masės nėra pastovus dydis, nes priklauso nuo to, kokio tipo reakcijoje dalyvauja medžiagos. Pvz.:

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} &\Leftrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}, \\ E_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1} = 98 \text{ g/mol}.\end{aligned}$$



$$E_{\text{NaHCO}_3} = \frac{M_{\text{NaHCO}_3}}{1} = 84 \text{ g/mol.}$$



$$E_{\text{NaHCO}_3} = \frac{M_{\text{NaHCO}_3}}{2} = 42 \text{ g/mol.}$$

Elemento ar junginio ekvivalentus galima rasti ir atliekant bandymą, vykstant to elemento ar junginio reakcijai su kitu elementu, kurio ekvivalentas yra žinomas. Žinant elemento ar junginio ekvivalentą, galima nustatyti junginio formulę, kokie junginiai susidaro cheminėje reakcijoje ir pan.

Reaguojančiųjų medžiagų masės kiekius sieja **ekvivalentų dėsnis**, pagal kurį: **medžiagos jungiasi ar pakeičia viena kitą masės kiekiais, proporcingais jų ekvivalentų molio masėms:**

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}, \quad (7.1)$$

m_1, m_2 – medžiagų masės,

E_1, E_2 – ekvivalentų molio masės.

Jeigu viena iš reaguojančiųjų medžiagų yra dujinė, masę pakeičiame tūriu V , ekvivalento molio masę – ekvivalento molio tūriu V_{ekv} . Tada ekvivalentų dėsnio išraiška:

$$\frac{m}{V} = \frac{E}{V_{\text{ekv}}}. \quad (7.2)$$

Pagal Avogadro dėsnį, vienas molis dujų normaliomis sąlygomis (n. s.) užima 22,4 L. Vienas molis vandenilio dujų, t. y. 2,016 g užima 22,4 L, tai vandenilio ekvivalento molio tūris – 22,4 L : 2 = 11,2 L/mol. Deguonies ekvivalento molio tūris – 22,4 L : 4 = 5,6 L/mol.

Pavyzdžiai

1 pavyzdys

Sudegus 5 g aliuminio, susidarė 9,44 g aliuminio oksido. Apskaičiuoti aliuminio ekvivalento molio masę.

Sprendimas

Apskaičiuojame deguonies kiekį aliuminio okside:

$$m_O = 9,44 \text{ g} - 5 \text{ g} = 4,44 \text{ g}.$$

Apskaičiuojame aliuminio ekvivalento masę:

$$\frac{m_{Al}}{m_O} = \frac{E_{Al}}{E_O},$$

$$E_O = \frac{M_O}{2} = \frac{16}{2} = 8 \text{ g/mol},$$

$$E_{Al} = \frac{m_{Al} \cdot E_O}{m_O} = \frac{5 \text{ g} \cdot 8 \text{ g/mol}}{4,44 \text{ g}} = 9 \text{ g/mol},$$

$$E_{Al} = 9 \text{ g/mol}.$$

2 pavyzdys

1,6 g kalcio ir 2,615 g cinko išstumia iš rūgšties vienodus vandenilio kiekius. Kokia cinko ekvivalento masė, jeigu kalcio ekvivalento masė – 20 g/mol?

Sprendimas

Jeigu uždavinyje nurodyti kalcio ir cinko kiekiai išstumia iš rūgšties vienodus vandenilio kiekius, tai jie vienas kito atžvilgiu yra ekvivalentiški:

$$\frac{m_{Zn}}{m_{Ca}} = \frac{E_{Zn}}{E_{Ca}},$$

$$E_{Zn} = \frac{m_{Zn} \cdot E_{Ca}}{m_{Ca}} = \frac{2,615g \cdot 20g/mol}{1,6g} = 32,69 g/mol.$$

3 pavyzdys

Sieros okside yra 60 % deguonies. Apskaičiuoti sieros ekvivalentą.

Sprendimas

Kai sieros okside yra 60 g (masės dalys) deguonies, tai sieros:

$$m_S = 100 g - 60 g = 40 g,$$

$$\frac{m_S}{m_O} = \frac{E_S}{E_O},$$

$$E_S = \frac{m_S \cdot E_O}{m_O} = \frac{40g \cdot 8g/mol}{60g} = 5,33 g/mol.$$

4 pavyzdys

7,09 g metalo oksido redukuoti reikia normaliomis sąlygomis išmatuoto 2,24 L vandenilio. Apskaičiuoti metalo oksido ekvivalentą.

Sprendimas

Pagal ekvivalentų dėsni, reaguojančiųjų medžiagų masės proporcingos jų ekvivalentams.

$$\frac{m_{MeO}}{m_H} = \frac{E_{MeO}}{E_H}.$$

Kadangi viena iš reaguojančiųjų medžiagų yra dujinė, masę m_H pakeičiame tūriu V_H , ekvivalento masę E_H – ekvivalentiniu tūriu $V_{ekv \cdot H}$.

Vandenilio ekvivalentas (1,008) lygus pusei molio masės, todėl, pagal Avogadro dėsnį, žinodami, kad vienas molis dujų užima 22,4 L (normaliomis sąlygomis), randame $V_{\text{ekv} \cdot \text{H}}$:

$$V_{\text{ekv} \cdot \text{H}} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ L/mol.}$$

Ekvivalentų dėsnį galima išreikšti:

$$\frac{m_{\text{MeO}}}{V_{\text{H}}} = \frac{E_{\text{MeO}}}{V_{\text{ekv} \cdot \text{H}}}.$$

Apskaičiuojame E_{MeO} ir įrašome reikšmes:

$$E_{\text{MeO}} = \frac{7,09 \text{ g} \cdot 11,2 \text{ L/mol}}{2,24 \text{ L}} = 35,45 \text{ g/mol.}$$

5 pavyzdys

Apskaičiuoti H_2SO_4 ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ ekvivalentus šiose reakcijose:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mg} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$,
- 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$,
- 4) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Sprendimas

Sudėtinės medžiagos ekvivalentas gali turėti kelias reikšmes, priklausančias nuo reakcijos. Rūgšties arba rūgščiosios druskos ekvivalentas apskaičiuojamas junginio molio masę dalijant iš toje reakcijoje pakeistų vandenilio atomų skaičiaus.

Pirmoje reakcijoje $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

Antroje reakcijoje $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2}$.

Trečioje reakcijoje $E_{\text{Al(OH)}_3} = M_{\text{Al(OH)}_3} \cdot$

Ketvirtoje reakcijoje $E_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{M_{\text{Al(OH)}_3}}{3}$.

Uždaviniai

1. Parašykite reakcijų lygtis:



Apskaičiuokite Fe(OH)_3 ekvivalentus. Ats.: a) 106,8 g/mol;
b) 53,4 g/mol.

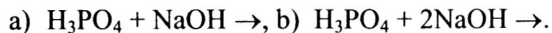
2. Oksiduojant 16,74 g divalenčio metalo, susidarė 21,54 g jo oksido. Apskaičiuokite metalo ekvivalentą ir jo atominę masę. Ats.: 27,9 g/mol, 55,8 g/mol.

3. Reaguojant 3,24 g metalo su rūgštimi, išsiskyrė 4,03 L vandenilio, išmatuoto normaliomis sąlygomis (n. s.). Apskaičiuokite metalo ekvivalentą. Ats.: 9 g/mol.

4. Neutralizuojant 0,943 g fosforo rūgšties, sunaudota 1,61 g KOH. Apskaičiuokite rūgšties ekvivalentą. Ats.: 32,8 g/mol.

5. Tas pats metalo kiekis jungiasi su 1,591 g halogeno ir su 70,2 cm³ deguonies, išmatuoto n. s. Apskaičiuokite halogeno ekvivalentą. Ats.: 126,9 g/mol.

6. Parašykite reakcijų lygtis:



Apskaičiuokite H_3PO_4 ekvivalentus. Ats.: 98 g/mol; 49 g/mol.

7. Kiek litrų vandenilio, išmatuoto n. s., išsiskiria tirpinant rūgštyje 0,45 g metalo, kurio ekvivalento molio masė 20 g/mol? Ats.: 0,25 L.

8. Parašykite reakcijų lygtis:

a) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{HCl} \rightarrow$, b) $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow$.

Apskaičiuokite Ca(OH)_2 ekvivalentus abiem atvejais.

Ats.: 74 g/mol; 37 g/mol.

9. Tam tikro trivalenčio elemento okside yra 31,58 % deguonies. Apskaičiuokite elemento ekvivalentą ir jo atominę masę.
Ats.: 17,33 g/mol; 51,99 g/mol.

10. Parašykite reakcijų lygtis:

a) $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl} + 2\text{HCl} \rightarrow$, b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow$.

Apskaičiuokite $\text{Fe(OH)}_2\text{Cl}$ ir H_2SO_4 ekvivalentus.

Ats.: 62,65 g/mol; 49 g/mol.

11. Kiek gramų magnio reikia, kad reakcijoje susidarytų toks pats vandenilio tūris, kuris gaunamas reaguojant 26,97 g aliuminio su rūgštimi? ($E_{\text{Al}} = 9$ g/mol, $E_{\text{Mg}} = 12,1$ g/mol). Ats.: 36,26 g.
12. Apskaičiuokite chromo ekvivalentus jo oksiduose, kuriuose yra 76,47 %, 68,42 % ir 52,0 % chromo. Ats.: 26 g/mol; 17,33 g/mol; 8,67 g/mol.
13. Elemento okside yra 60 % deguonies, o vienam jo atomui tenka 3 atomai deguonies. Apskaičiuokite elemento ekvivalentą ir oksido molio masę. Ats.: 5,33 g/mol; 80 g/mol.
14. Kaitinant 4,3 g metalo oksido, gauta 610 mL deguonies, išmatuoto n. s. Apskaičiuokite metalo ir metalo oksido ekvivalentus. Ats.: 31,48 g/mol; 39,48 g/mol.
15. Apskaičiuokite mangano ekvivalentus šiuose junginiuose: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 . Ats.: 27,5 g/mol; 18,3 g/mol; 13,75 g/mol.
16. Metalo ekvivalentas yra 56,2 g/mol. Kiek procentų šio metalo yra jo okside? Ats.: 87,5 %.
17. 1 g metalo jungiasi su 8,89 g bromo ir 1,78 g sieros. Apskaičiuokite bromo ir metalo ekvivalento mases, jei sieros ekvivalentas lygus 16 g/mol. Ats.: 79,9 g/mol; 9 g/mol.

18. Neutralizuojant 2,45 g rūgšties, sunaudota 2 g NaOH. Apskaičiuokite rūgšties ekvivalento masę. Ats.: 49 g/mol.
19. Metalo ekvivalento masė lygi 12 g/mol. Kam lygi metalo oksido ekvivalento masė? Ats.: 20 g/mol.
20. 8,34 g divivalenčio metalo normaliomis sąlygomis sureagavo su 680 mL deguonies. Apskaičiuokite metalo ekvivalentą ir nustatykite, koks tai metalas? Ats.: 68,68 g/mol.

8. TIRPALŲ KONCENTRACIJOS

Teorinė dalis

Tirpalai – tai dviejų ar kelių komponentų homogeninė sistema, susidedanti iš tirpiklio ir tirpinio (ištirpintos medžiagos).

$$\textit{Tirpalas} = \textit{tirpinys} + \textit{tirpiklis}.$$

Vienas iš svarbiausių tirpalą apibūdinančių požymių yra jo koncentracija. Ji rodo ištirpusios medžiagos kiekį tam tikroje tirpalo ar tirpiklio masėje arba tūryje. Koncentracijos gali būti reiškiamos įvairiai. Dažniausiai vartojamos šios: **procentinė, molinė, molinė ekvivalentų ir molialinė**.

Procentinė koncentracija rodo ištirpusios medžiagos kiekį gramais 100 g tirpalo. Ji žymima $C\%$ ir yra reiškiamą g/g. Pvz., jeigu NaCl tirpalo koncentracija $C\% = 5\%$, tai rodo, kad šimte gramų tokio tirpalo yra 5 g NaCl ir 95 g H_2O .

Molinė koncentracija rodo ištirpusios medžiagos molekulių skaičių viename litre tirpalo. Ji žymima C_M ir reiškiamą mol/L arba sutrumpintai M . Medžiagos molio masė ($M.m.$) lygi jos molekulinei masei, išreikštai gramais. Pvz.:

$$M.m. (H_2O) = 18 \text{ g/mol},$$

$$M.m. (NaCl) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}.$$

Kai NaCl ($M.m. = 58,5 \text{ g/mol}$) tirpalo koncentracija $C_M = 0,5 \text{ M}$, viename litre tokio tirpalo yra $0,5 \text{ molio}$ ($58,5 : 2 = 29,3 \text{ g}$) ištirpusio NaCl.

Skaičiavimui galima naudoti formulę:

$$m = \frac{M \cdot C_M \cdot V}{1000}, \quad (8.1)$$

m – tirpale esančios medžiagos masė, g,

M – ištirpintos medžiagos molio masė, g/mol,

C_M – tirpalo molinė koncentracija, mol/L,

V – tirpalo tūris, mL.

Kai tirpalo tūris reiškiamas litrais, ši formulė supaprastėja:

$$m = M \cdot C_M \cdot V. \quad (8.1a)$$

Molinė ekvivalentų (normalinė) koncentracija rodo ištirpusios medžiagos ekvivalentų skaičių viename litre tirpalo. Ji žymima C_N ir reiškia *ekv/L* arba sutrumpintai (N).

Ekvivalento masė ($E.m.$) reiškia *g/mol*.

Įvairių medžiagų ekvivalentų skaičiavimo pavyzdžiai pateikti temoje „Ekvivalentas“, p. 54.

Kai tirpalo koncentracija $C_N = 2 \text{ N}$, viename litre tirpalo yra du ekvivalentai medžiagos (2 ekv/L).

Skaičiavimui galima naudoti formulę:

$$m = \frac{E \cdot C_N \cdot V}{1000}, \quad (8.2)$$

m – tirpale esančios medžiagos masė, g,

E – ištirpintos medžiagos ekvivalento masė, g/mol,

C_N – tirpalo normalinė koncentracija, *ekv/L*,

V – tirpalo tūris, mL.

Kai tirpalo tūris reiškiamas litrais, ši formulė supaprastėja:

$$m = E \cdot C_N \cdot V. \quad (8.2a)$$

Vienodos molinės ekvivalentų koncentracijos lygiuose tirpalų tūriuose yra vienodas ištirpusių medžiagų ekvivalentų skaičius. Esant vienodai molinei ekvivalentų koncentracijai, reaguojančiųjų medžiagų tirpalų tūriai yra lygūs. Kai reaguojančiųjų medžiagų molinės ekvivalentų koncentracijos yra skirtingos, šių tirpalų tūriai yra atvirkščiai proporcingi jų molinėms ekvivalentų koncentracijoms:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \text{ arba } V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2, \quad (8.3)$$

V_1, V_2 – pirmojo ir antrojo tirpalų tūriai,

N_1, N_2 – pirmosios ir antrosios medžiagos molinės ekvivalentų koncentracijos.

Molialinė koncentracija rodo ištirpusios medžiagos molekulių skaičių viename kilograme tirpiklio. Ji žymima C_m ir reiškia *mol/kg* (*mol/1000 g*) arba sutrumpintai (*m*). Pvz., kai tirpalo koncentracija $C_m = 3 \text{ m}$, viename kilograme tirpiklio yra 3 moliai ištirpusios medžiagos.

Žinant tirpalų koncentracijų apibrėžimus bei sudarius atitinkamas proporcijas, galima:

- 1) apskaičiuoti, kiek reikia medžiagos tam tikros koncentracijos tirpalui pagaminti;
- 2) žinant ištirpusios medžiagos kiekį tam tikrame tirpalo ar tirpiklio kiekyje, apskaičiuoti koncentraciją;
- 3) žinant vieną tirpalo koncentraciją, apskaičiuoti bet kurią kitą. Molinė ir molinė ekvivalentų koncentracijos reiškiamos medžiagos kiekiu 1 litre tirpalo, o procentinė – 100 g tirpalo, todėl, norint paversti vieną koncentraciją kita, reikia pasinaudoti tirpalo tankiu:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (8.4)$$

ρ – tirpalo tankis, g/mL ,

m – tirpalo masė, g ,

V – tirpalo tūris, mL .

Taigi, žinodami tirpalo tankį, galime apskaičiuoti tirpalo masę:

$$m = \rho \cdot V. \quad (8.4a)$$

Pavyzdžiai

Pagal SI sistemą medžiagos masė reiškia kg , tūris – m^3 , tankis – kg/m^3 . Kadangi laboratorijoje paprastai gaminami nedideli tirpalų kiekiai, pateikiamų skaičiavimų pavyzdžiuose medžiagos masė reiškia gramais (g), tūris – litrais (L) arba mililitrais (mL), o tankis – g/mL .

Procentiniai tirpalai

1. Procentinių tirpalų gamyba iš kristalinės medžiagos

1 pavyzdys

Kiek reikia gramų $BaCl_2$, norint pagaminti 400 g 8 % tirpalo?

Sprendimas

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ g } 8 \% \text{ tirpalo yra } 8 \text{ g } BaCl_2, \\ 400 \text{ g} & - & " - & x & - & " - , \end{array}$$

$$x = \frac{8g \cdot 400g}{100g} = 32 \text{ g}.$$

2 pavyzdys

Kiek reikia gramų $NaOH$, norint pagaminti 5 L 12 % tirpalo ($\rho = 1,131 \text{ g/mL}$)?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama tirpalo masė (pagal (8.4a)):

$$m = V \cdot \rho = 5000 \text{ mL} \cdot 1,131 \text{ g/mL} = 5655 \text{ g}.$$

2. Apskaičiuojamas tirpalui pagaminti reikalingas NaOH kiekis:

$$\begin{array}{ccccccc} 100 \text{ g} & 12 \% & \text{tirpalo} & \text{yra} & 12 \text{ g} & \text{NaOH,} \\ 5655 \text{ g} & & & & x & & \end{array}$$

$$x = \frac{12 \text{ g} \cdot 5655 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 678,6 \text{ g NaOH}.$$

3. Apskaičiuojama tirpalui pagaminti reikalinga vandens masė:

$$5655 \text{ g} - 678,6 \text{ g} = 4976,4 \text{ g}.$$

2. Procentinių tirpalų gamyba iš didesnės procentinės koncentracijos tirpalų

3 pavyzdys

Kiek reikia mL 96 % sieros rūgšties ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$), norint pagaminti 200 mL 28 % sieros rūgšties tirpalo ($\rho = 1,2 \text{ g/mL}$)?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama gaminamos rūgšties masė:

$$m = V \cdot \rho = 200 \text{ mL} \cdot 1,2 \text{ g/mL} = 240 \text{ g}.$$

2. Apskaičiuojama grynos H_2SO_4 masė, reikalinga 240 g 28 % sieros rūgšties tirpalo pagaminti:

$$\begin{array}{ccccccc} 100 \text{ g} & 28 \% & \text{tirpalo} & \text{yra} & 28 \text{ g} & H_2SO_4, \\ 240 \text{ g} & & & & x & & \end{array}$$

$$x = \frac{240 \text{ g} \cdot 28 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 67,2 \text{ g}.$$

3. Apskaičiuojama 96 % sieros rūgšties tirpalo masė, kurioje yra 67,2 g grynos sieros rūgšties:

96 g H_2SO_4 yra 100 g 96 % tirpalo,
 67,2 g – “ – x – “ – ,

$$x = \frac{100 \text{ g} \cdot 67,2 \text{ g}}{96 \text{ g}} = 70 \text{ g}.$$

4. Apskaičiuojamas tirpalui pagaminti reikalingas 96 % sieros rūgšties tirpalo tūris:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{70 \text{ g}}{1,84 \text{ g/mL}} = 38 \text{ mL } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

3. Procentinės koncentracijos skaičiavimas, žinant ištirpusios medžiagos kiekį

4 pavyzdys

32 g NaCl ištirpinti 368 mL distiliuoto vandens. Apskaičiuoti gauto tirpalo procentinę koncentraciją.

Sprendimas

1. Apskaičiuojama tirpalo masė (1 mL distiliuoto vandens masė yra 1 g):

$$368 \text{ g} + 32 \text{ g} = 400 \text{ g}.$$

2. Apskaičiuojama tirpalo procentinė koncentracija:

400 g tirpalo yra 32 g NaCl,
 100 g – “ – x – “ – ,

$$x = \frac{32 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}}{400 \text{ g}} = 8 \text{ g},$$

$$C_{\%} = 8 \, \%.$$

Ištirpusios medžiagos kiekis gramais šimte gramų tirpalo ir yra jo procentinė koncentracija.

5 pavyzdys

I 500 mL 32 % azoto rūgšties tirpalo ($\rho = 1,2 \text{ g/mL}$) įpiltas vienas litras distiliuoto vandens. Kokia gautos azoto rūgšties procentinė koncentracija?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama 500 mL 32 % azoto rūgšties tirpalo masė:

$$m = V \cdot \rho = 500 \text{ mL} \cdot 1,2 \text{ g/mL} = 600 \text{ g}.$$

2. Apskaičiuojamas grynos azoto rūgšties kiekis, esantis 600 g 32 % azoto rūgšties tirpalo:

$$\begin{array}{ccc} 100 \text{ g} & 32 \, \% \text{ tirpalo yra} & 32 \text{ g HNO}_3, \\ 600 \text{ g} & - \text{“} - & x \text{ - “} -, \end{array}$$

$$x = \frac{600 \text{ g} \cdot 32 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 192 \text{ g}.$$

3. Apskaičiuojama praskiestos azoto rūgšties tirpalo masė:

$$600 \text{ g} + 1000 \text{ g} = 1600 \text{ g}.$$

4. Apskaičiuojama praskiestos azoto rūgšties procentinė koncentracija:

$$\begin{array}{ccc} 1600 \text{ g} & \text{tirpalo yra} & 192 \text{ g HNO}_3, \\ 100 \text{ g} & - \text{“} - & x \text{ - “} -, \end{array}$$

$$x = \frac{100g \cdot 192g}{1600g} = 12g.$$

Gautojo tirpalo koncentracija $C\% = 12\%$.

Molinės ekvivalentų koncentracijos

1. Molinės ekvivalentų koncentracijos tirpalų gamyba iš kietos medžiagos

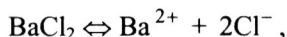
1 uždavinys

Kiek gramų $BaCl_2$ reikia vienam litraiui $0,5 N$ tirpalo pagaminti?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama $BaCl_2$ ekvivalento masė:

$$M.m. (BaCl_2) = 208 g/mol,$$



$$E.m. (BaCl_2) = 208 g/mol : 2 = 104 g/mol.$$

2. Apskaičiuojamas $BaCl_2$ kiekis, reikalingas 1 L $0,5 N$ tirpalo pagaminti:

$$\begin{array}{l} 1N \text{ tirpalui reikia } 104 g, \\ 0,5N \quad \quad \quad - \quad \quad \quad x, \end{array}$$

$$x = \frac{104g \cdot 0,5N}{1N} = 52g.$$

2. Molinės ekvivalentų koncentracijos tirpalų gamyba iš tirpalų

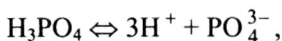
2 pavyzdys

Kiek *mL* 40 % ortofosforo rūgšties ($\rho = 1,254 \text{ g/mL}$) reikia 200 *mL* 0,15 *N* ortofosforo rūgšties tirpalo pagaminti?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama H_3PO_4 ekvivalento masė:

$$M.m. (\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ g/mol},$$



$$E.m. (\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ g/mol} : 3 = 32,7 \text{ g/mol}.$$

2. Apskaičiuojama H_3PO_4 masė, reikalinga 200 *mL* 1 *N* tirpalo pagaminti:

$$1 \text{ ekv} = 32,7 \text{ g},$$

$$1000 \text{ mL} \text{ reikia } 32,7 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4,$$

$$200 \text{ mL} \quad - \quad - \quad x \quad - \quad - ,$$

$$x = \frac{32,7 \text{ g} \cdot 200 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 6,54 \text{ g}.$$

3. Apskaičiuojama H_3PO_4 masė, reikalinga 200 *mL* 0,15 *N* tirpalo pagaminti:

$$1 \text{ N tirpalui reikia } 6,54 \text{ g},$$

$$0,15 \text{ N} \quad - \quad - \quad x,$$

$$x = \frac{6,54 \text{ g} \cdot 0,15 \text{ N}}{1 \text{ N}} = 0,98 \text{ g}.$$

4. Apskaičiuojama 40 % fosforo rūgšties masė, kurioje yra 0,98 g grynos H_3PO_4 :

40 g H_3PO_4 yra 100 g 40 % tirpalo,
 0,98 g – “ – x – “ – ,

$$x = \frac{100\text{g} \cdot 0,98\text{g}}{40\text{g}} = 2,45\text{ g}.$$

5. Apskaičiuojamas tirpalui pagaminti reikalingas 40 % fosforo rūgšties tūris:

$$V = \frac{m}{\rho} = 2,45\text{ g} : 1,254\text{ g/mol} = 1,95\text{ mL}.$$

3. Tirpalo molinės ekvivalentų koncentracijos skaičiavimas

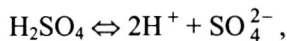
3 pavyzdys

200 mL tirpalo yra ištirpę 19,6 g H_2SO_4 . Kokia tokio tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama H_2SO_4 ekvivalento masė:

$$M.m. (\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{ g/mol},$$



$$E.m. (\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{ g/mol} : 2 = 49\text{ g/mol}.$$

2. Apskaičiuojamas sieros rūgšties kiekis viename litre tirpalo:

200 mL tirpalo yra 19,6 g H_2SO_4 ,
 1000 mL – “ – x ,

$$x = \frac{19,6g \cdot 1000mL}{200mL} = 98g.$$

3. Apskaičiuojama tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija:

$$49g — 1N (1 \text{ ekv/L}),$$

$$98g — x,$$

$$x = \frac{98g \cdot 1N}{49g} = 2N.$$

Tirpalo koncentracija $C_N = 2N$. Naudojantis formule (8.2a), šio uždavinio sprendimas:

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{19,6g}{49g/mol \cdot 0,2L} = 2N.$$

4 pavyzdys

Kokia molinė ekvivalentų koncentracija 35 % druskos rūgšties tirpalo, kurio tankis $\rho = 1,18 g/mL$?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama 35 % druskos rūgšties tirpalo vieno litro masė:

$$m = V \cdot \rho = 1000 mL \cdot 1,18 g/mL = 1180 g.$$

2. Apskaičiuojamas viename litre tirpalo esantis grynos druskos rūgšties kiekis:

$$\begin{array}{rcl} 100g & 35\% \text{ tirpalo yra } & 35g \text{ HCl,} \\ 1180g & - \text{“} - & x - \text{“} -, \end{array}$$

$$x = \frac{1180g \cdot 35g}{100g} = 413g.$$

3. Apskaičiuojama tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija:

$$M.m. (HCl) = 36,5 g/mol,$$



$$E.m. (HCl) = 36,5 g/mol : 1 = 36,5 g/mol,$$

$$36,5 g — 1N.$$

$$413 g — x.$$

$$x = \frac{413g \cdot 1N}{36,5g} 11,3N.$$

Tirpalo koncentracija $C_N = 11,3N$.

5 pavyzdys

100 mL 96 % sieros rūgšties tirpalo ($\rho = 1,84 g/mL$) praskiesta 400 mL distiliuoto vandens. Kokia gautojo tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija?

Sprendimas

1. Apskaičiuojama 100 mL 96 % sieros rūgšties tirpalo masė:

$$m = V \cdot \rho = 100 mL \cdot 1,84 g/mL = 184 g.$$

2. Apskaičiuojamas tirpale esantis grynos sieros rūgšties kiekis:

$$\begin{array}{ccccccc} 100 g & 96 \% & \text{tirpalo} & \text{yra} & 96 g & H_2SO_4, \\ 184 g & & - " - & & x & - " -, \end{array}$$

$$x = \frac{184g \cdot 96g}{100g} = 176,64g.$$

3. Apskaičiuojamas tirpalo tūris praskiedus:

$$100\text{ mL} + 400\text{ mL} = 500\text{ mL}.$$

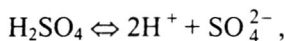
4. Apskaičiuojamas 1000 mL gautojo tirpalo esantis grynos sieros rūgšties kiekis:

$$\begin{array}{ccccc} 500\text{ mL} & \text{tirpalo yra} & 176,64\text{ g} & \text{H}_2\text{SO}_4, \\ 1000\text{ mL} & - \text{“-”} & x & - \text{“-”}, \end{array}$$

$$x = \frac{1000\text{ mL} \cdot 176,64g}{500\text{ mL}} = 353,28g.$$

5. Apskaičiuojama gautojo tirpalo molinė ekvivalentų koncentracija:

$$M.m. (\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{ g/mol},$$



$$E.m. (\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{ g/mol} : 2 = 49\text{ g/mol},$$

$$\begin{array}{l} 49\text{ g} \text{ — } 1N, \\ 353,28\text{ g} \text{ — } x, \end{array}$$

$$x = \frac{353,28g \cdot 1N}{49g} = 7,2N.$$

Pastaba: Molinės koncentracijos tirpalai apskaičiuojami taip, kaip molinės ekvivalentų koncentracijos, tik šiuo atveju skaičiavimams

imama ne ekvivalento, o molio masė. Molialinių tirpalų koncentracijos skaičiuojamos remiantis tomis pačiomis taisyklėmis.

Uždaviniai

1. Pavirinus 400 g 50 % H_2SO_4 tirpalo, išgaravo 100 g vandens. Apskaičiuokite likusio tirpalo procentinę koncentraciją.
Ats.: 66,7 %.
2. Sumaišyta 300 g 25 % ir 400 g 40 % NaOH tirpalo. Apskaičiuokite gautojo tirpalo procentinę koncentraciją.
Ats.: 33,6 %.
3. Viename litre rūgšties tirpalo (tankis 1,12 g/mL) yra 224 g HNO_3 . Apskaičiuokite šio tirpalo procentinę koncentraciją. Ats.: 20 %.
4. 26 % KOH tirpalo tankis 1,24 g/mL. Kiek molių KOH yra penkiuose šio tirpalo lituose? Ats.: 28,8 mol.
5. Kiek gramų $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ reikia ištirpinti 800 g tirpalo, kad Na_2SO_4 koncentracija tirpale būtų 10 %? Ats.: 181,4g.
6. Kiek gramų Na_2CO_3 yra 500 mL 0,25 N tirpalo? Ats.: 6,63 g.
7. Apskaičiuokite procentinę koncentraciją 9,28 N NaOH tirpalo, kurio tankis 1,31 g/mL. Ats.: 28,3 %.
8. Kiek mL 2 N H_2SO_4 tirpalo reikia 500 mL 0,5 N tirpalo pagaminti? Ats.: 125 mL.
9. 15 % H_2SO_4 tirpalo tankis 1,105 g/mL. Apskaičiuokite šio tirpalo molinę ir molinę ekvivalentų koncentracijas. Ats.: 1,69 M; 3,38 N.
10. Kiek mL 38 % druskos rūgšties (tankis 1,19 g/mL) reikia 5 L 2 N tirpalo pagaminti? Ats.: 807,2 mL.
11. Apskaičiuokite 96 % sieros rūgšties molinę ekvivalentų koncentraciją (tankis 1,84 g/mL). Ats.: 36 N.
12. Kiek mL vandens reikia įpilti į 100 mL 20 % H_2SO_4 tirpalą (tankis 1,14 g/mL), kad gautojo tirpalo koncentracija būtų 5 %?
Ats.: 342 mL.

13. Kiek mL $6,0\ M$ HCl tirpalo reikia $25\ mL$ $2,5\ M$ HCl tirpalo pagaminti? Ats.: $10,4\ mL$.
14. Apskaičiuokite $25\ \%$ HCl tirpalo, kurio tankis $1,12\ g/mL$ molinę koncentraciją. Ats.: $7,67\ M$.
15. Šaldant tirpalą, iš $400\ g$ $20\ \%$ tirpalo išsiskyrė $50\ g$ ištirpusios medžiagos. Apskaičiuokite likusio tirpalo procentinę koncentraciją. Ats.: $8,57\ \%$.
16. Apskaičiuokite $3,07\ N$ Na_2CO_3 tirpalo (tankis $1,15\ g/mL$) procentinę koncentraciją. Ats.: $14,15\ \%$.
17. Sumaišyta 3 litrai $0,1\ M$ ir 2 litrai $9\ \%$ ($\rho = 1,05\ g/mL$) fosforo rūgšties (H_3PO_4) tirpalų. Apskaičiuokite susidariusio tirpalo molinę ekvivalentų koncentraciją. Ats.: $1,34\ N$.
18. Iki kokio tūrio reikia praskiesti $20\ mL$ $20\ \%$ $CuCl_2$ tirpalą ($\rho = 1,2\ g/mL$), kad susidarytų $0,5\ M$ tirpalas? Ats.: $71\ mL$.
19. Kiek mL $20\ \%$ H_2SO_4 tirpalo ($\rho = 1,4\ g/mL$) reikia $200\ mL$ $5\ N$ tirpalo pagaminti? Ats.: $175\ mL$.
20. Kiek mL $65\ \%$ HNO_3 tirpalo ($\rho = 1,39\ g/mL$) reikia, norint pagaminti $2\ L$ $0,1\ M$ tirpalo? Ats.: $13,95\ mL$.

9. NEELEKTROLITŲ TIRPALŲ SAVYBĖS

Teorinė dalis

Neelektrolitų tirpalai gaunami tirpinant medžiagas, kurios tirpale nedisocijuoja į jonus. Šie tirpalai nelaidūs elektros srovei. Praskiestuose neelektrolitų tirpaluose ištirpusios medžiagos molekulės būna toli viena nuo kitos, todėl tos medžiagos būseną tirpaluose yra labai panaši į jos dujinę būseną. Tokiems tirpalams galima taikyti idealiųjų dujų dėsnius. Svarbiausios tų tirpalų savybės – tirpiklio garų slėgio virš tirpalo nuokritis (depresija – sumažėjimas), virimo temperatūros pakilimas, stingimo temperatūros nuokritis, palyginti su tirpikliu, ir osmosinio slėgio atsiradimas.

9.1. Tirpalų garų slėgis

Skysčių garavimas yra grįžtamasis procesas, nes dalis išgaravusių molekulių vėl priartėja prie skysčio paviršiaus ir grįžta į jį – garai kondensuojasi. Uždarame inde esančio skysčio viršuje tarp garavimo ir kondensacijos nusistovi pusiausvyra. Jai esant, garai virš skysčio vadinami sočiaisiais garais, o jų slėgis į skystį – sočiųjų garų slėgiu.

Ištirpinus tirpiklyje nelakią medžiagą, jo sočiųjų garų slėgis sumažėja. Todėl tirpalo garų slėgis visada bus mažesnis už gryno tirpiklio garų slėgį. Skirtumas tarp gryno tirpiklio garų slėgio p_0 ir tirpalo garų slėgio p vadinamas garų slėgio nuokryčiu ir žymimas Δp . Šią tirpalų savybę kiekybiškai nusako I Raulio dėsnis: **tirpalo garų slėgio nuokrytis tiesiogiai proporcingas tirpalo koncentracijai:**

$$\Delta p = p_0 \cdot C, \quad (9.1)$$

C – tirpalo koncentracija, išreikšta ištirpusios medžiagos moline dalimi.

Jei tirpiklyje ištirpsta tik viena medžiaga, tai jos molinė dalis bus:

$$C = \frac{n}{(N + n)},$$

n – ištirpusios medžiagos molekulių skaičius,

N – tirpiklio molekulių skaičius.

Įrašę C reikšmę į (9.1) lygtį, gauname

$$\Delta p = p_0 \frac{n}{(N + n)}. \quad (9.2)$$

Žinodami, kad $\Delta p = p_0 - p$, tirpalo garų slėgio skaičiavimui (9.2) lygtį galime perrašyti:

$$p = p_0 \frac{N}{(N + n)}. \quad (9.3)$$

Naudojantis šiomis I Raulio dėsnio lygtimis, galima apskaičiuoti tirpalo ir tirpiklio garų slėgį, ištirpusios medžiagos molio masę ir kitus dydžius.

1 pavyzdys

720 g vandens ištirpinta 45 g gliukozės ($C_6H_{12}O_6$). Vandens garų slėgis, esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, yra $23,76\text{ mm Hg}$. Apskaičiuoti tirpalo garų slėgį.

Sprendimas

Sąlygoje duota, kad $p_0 = 23,76\text{ mm Hg}$, $m_{H_2O} = 720\text{ g}$, $m_{gl} = 45\text{ g}$. Apskaičiuojame gliukozės ir vandens molekulių skaičių n ir N :

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 180\text{ g/mol}, \quad n = \frac{45}{180} = 0,25\text{ mol},$$

$$M_{H_2O} = 18\text{ g/mol}, \quad N = \frac{720}{18} = 40\text{ mol}.$$

Gautas n ir N reikšmės įrašome į (9.3) lygtį:

$$p = 23,76 \frac{40}{40 + 0,25} = 23,61\text{ mm Hg}.$$

Ats.: tirpalo garų slėgis $23,61\text{ mm Hg}$.

2 pavyzdys

28,5 g medžiagos ištirpinus 785 g vandens, garų slėgis virš tirpalo sumažėjo $52,37\text{ Pa}$. Vandens garų slėgis – $7375,9\text{ Pa}$. Apskaičiuokite ištirpinto neelektrolito molio masę.

Sprendimas

Sąlygoje duota $\Delta p = 52,37 \text{ Pa}$, $p_0 = 7375,9 \text{ Pa}$, $m_x = 28,5 \text{ g}$,
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 785 \text{ g}$. Naudojame (9.2) lygtį:

$$\Delta p = p_0 \frac{n}{N + n}, \quad \Delta p N + \Delta p n = p_0 n, \text{ tai,}$$

$$n = \frac{\Delta p N}{p_0 - \Delta p}, \quad n = \frac{m_x}{M_x},$$

$$\frac{m_x}{M_x} = \frac{\Delta p N}{p_0 - \Delta p},$$

$$M_x = \frac{m_x (p_0 - \Delta p)}{\Delta p N},$$

$$\text{kur } N = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{785}{18} = 43,6 \text{ mol},$$

$$M_x = \frac{28,5(7375,9 - 52,37)}{52,37 \cdot 43,6} = 91,4 \text{ g/mol}$$

Neelektrolito molio masė yra $91,4 \text{ g/mol}$.

Kontroliniai klausimai

1. Kokie tirpalai vadinami neelektrolitų tirpalais?
2. Koks slėgis yra sočiųjų garų slėgis?
3. Kas yra tirpalo garų slėgio nuokrytis?
4. Nuo ko priklauso tirpalo garų slėgio nuokrytis?
5. Kaip formuluojamas ir matematiškai išreiškiamas I Raulio dėsnis?
6. Kaip apskaičiuojama:
 - a) tirpalo garų slėgis,

b) ištirpusios medžiagos molio masė?

Uždaviniai

1. Vandens garų slėgis $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje yra $2332,75\text{ Pa}$. Apskaičiuokite toje temperatūroje tirpalo, pagaminto tirpinant $0,2\text{ mol}$ cukraus 450 g vandens, garų slėgį. Ats.: $2314,18\text{ Pa}$.
2. Esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, tirpalo, susidariusio, ištirpinus 62 g fenolio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 60 mol eterio, sočiųjų garų slėgis yra 507000 Pa . Apskaičiuokite eterio sočiųjų garų slėgį, esant tai pačiai temperatūrai. Ats.: 512577 Pa .
3. Vandens sočiųjų garų slėgis $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje – $47321,5\text{ Pa}$. Apskaičiuokite garų slėgio sumažėjimą virš tirpalo, sudaryto iš 50 mol vandens ir $0,5\text{ mol}$ medžiagos. Ats.: $468,53\text{ Pa}$.
4. Vandens sočiųjų garų slėgis $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje yra $38523,7\text{ Pa}$. Keliuose moliuose vandens reikia ištirpinti $0,4\text{ mol}$ medžiagos, kad garų slėgis, esant šiai temperatūrai, sumažėtų $1199,7\text{ Pa}$? Ats.: $12,44\text{ mol}$.
5. Vandens sočiųjų garų slėgis $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje – $31165,54\text{ Pa}$. Ištirpinus 12 g medžiagos 270 g vandens, susidariusio tirpalo sočiųjų garų slėgis toje temperatūroje sumažėjo $415,9\text{ Pa}$. Apskaičiuokite ištirpusio neelektrolito molio masę. Ats.: $59,15\text{ g/mol}$.
6. Vandens sočiųjų garų slėgis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje – 12334 Pa . Apskaičiuokite, esant šiai temperatūrai, sočiųjų garų slėgį tirpalo, pagaminto ištirpinus 50 g etilenglikolio $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 900 g vandens. Ats.: $12138,33\text{ g/mol}$.
7. Vandens sočiųjų garų slėgis $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje – 24993 Pa . Koks bus tirpalo garų slėgis, jei 90 g vandens ištirpo 14 g cukraus $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$? Ats.: $24795,4\text{ Pa}$.

8. Apskaičiuokite 10 % karbamido $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ tirpalo sočiųjų garų slėgį, esant 100 °C temperatūrai. Vandens sočiųjų garų slėgis toje temperatūroje – 101330 Pa. Ats.: 98055 Pa.
9. Acetono $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ sočiųjų garų slėgis duotoje temperatūroje yra 23939,35 Pa. Ištirpinus 10,5 g neelektrolito 200 g acetono, susidariusio tirpalo sočiųjų garų slėgis toje pačioje temperatūroje – 21854,40 Pa. Apskaičiuokite neelektrolito molio masę.
Ats.: ~32 g/mol.
10. Vandens garų slėgis 20 °C temperatūroje yra 2333 Pa. Keliuose moliuose vandens reikia ištirpinti 0,2 molio medžiagos, kad garų slėgis, esant šiai temperatūrai, sumažėtų 245 Pa. Ats.: 1,7 moliuose.
11. Tam tikroje temperatūroje garų slėgis virš tirpalo, sudaryto iš 62 g fenolio $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ir 60 mol eterio, yra 50700 Pa. Apskaičiuokite eterio sočiųjų garų slėgį, esant tai pačiai temperatūrai.
Ats.: 51257,7 Pa.
12. 20 °C temperatūroje eterio garų slėgis yra 58971,92 Pa. Garų slėgio sumažėjimas virš 3 % koncentracijos anilino $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ tirpalo eteryje yra 1412,9 Pa. Apskaičiuokite eterio molio masę.
Ats.: 74 g/mol.
13. Esant 20 °C temperatūrai, sočiųjų garų slėgis virš 63 % vandeninio neelektrolito tirpalo yra 1399,40 Pa. Vandens sočiųjų garų slėgis toje pačioje temperatūroje – 2335,42 Pa. Apskaičiuokite neelektrolito molio masę. Ats.: 46 g/mol.
14. Esant 42 °C temperatūrai, sočiųjų garų slėgis – 8199,3 Pa. Koks bus tirpalo garų slėgio nuokrytis, jei 540 g vandens ištirpinsime 36 g gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$? Ats.: 54,3 Pa.
15. Esant 100 °C temperatūrai, vandens sočiųjų garų slėgis – 101325 Pa. Apskaičiuokite 4 % karbamido $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ tirpalo sočiųjų garų slėgį toje temperatūroje. Ats.: 100068,3 Pa.
16. Esant 10 °C temperatūrai, vandens sočiųjų garų slėgis yra 1227,8 Pa. Kokiame kiekyje vandens reikia ištirpinti 16 g metilo

spirito (CH_3OH), kad tirpalo sočiųjų garų slėgis būtų 1200 Pa toje pačioje temperatūroje. Apskaičiuokite metilo alkoholio tirpalo procentinę koncentraciją. Ats.: $388,5 \text{ g}$; $3,9 \%$.

17. Esant 30°C temperatūrai, eterio $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sočiųjų garų slėgis – 86365 Pa . Ištirpus $3,09 \text{ g}$ anilino 370 g eterio, susidariusio tirpalo sočiųjų garų slėgis toje pačioje temperatūroje tapo $85791,9 \text{ Pa}$. Apskaičiuokite anilino molio masę. Ats.: $93,1 \text{ g/mol}$.
18. Esant 30°C temperatūrai, eterio sočiųjų garų slėgis 86365 Pa . Kiek molių medžiagos reikia ištirpinti 40 molių eterio, kad sočiųjų garų slėgis nuokrytis taptų 1333 Pa ? Ats.: $0,627$ molio.
19. Tam tikroje temperatūroje ištirpus $0,1$ molio benzoinės rūgšties 760 g anglies disulfido, sočiųjų garų slėgis virš tirpalo sumažėjo $1003,75 \text{ Pa}$. Toje temperatūroje anglies disulfido garų slėgis yra 101325 Pa . Apskaičiuokite anglies disulfido molio masę. Ats.: 76 g/mol .
20. Tam tikroje temperatūroje sočiųjų garų slėgis virš tirpalo, sudaryto iš 31 g anilino $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ir 30 molių eterio, yra $72088,6 \text{ Pa}$. Apskaičiuokite gryno eterio sočiųjų garų slėgį šioje temperatūroje. Ats.: $72881,57 \text{ Pa}$.

9.2. Tirpalų virimo ir stingimo temperatūros

Nelakiųjų medžiagų tirpalai verda aukštesnėje ir stingsta žemesnėje temperatūroje negu grynai tirpikliai.

Tirpalo ir tirpiklio virimo temperatūrų skirtumas vadinamas tirpalo virimo temperatūros pakilimu, o tirpalo ir tirpiklio stingimo temperatūros skirtumas vadinamas tirpalo stingimo temperatūros nuokryčiu (depresija). Šių tirpalų savybes nusako II Raulio dėsnis: **praskiestų tirpalų virimo temperatūros didėjimas ir jų stingimo temperatūros mažėjimas tiesiogiai proporcingi tirpalo molialinei koncentracijai:**

$$\Delta t = k \cdot C_m, \quad (9.4)$$

Δt – virimo temperatūros padidėjimas arba stingimo temperatūros sumažėjimas,

C_m – tirpalo molialinė koncentracija,

k – konstanta.

Vienamolialinės koncentracijos tirpalo virimo temperatūros pakilimas vadinamas tirpalo ebulioskopine konstanta ($k_{eb.}$), o stingimo temperatūros sumažėjimas – krioskopine konstanta ($k_{kr.}$). Šių konstantų dydžiai priklauso tik nuo tirpiklio prigimties ir nepriklauso nuo ištirpusios medžiagos savybių. Kiekvienam tirpikliui yra būdingi krioskopinės ir ebulioskopinės konstantų dydžiai. Pvz., vandens krioskopinė konstanta yra 1,86, o ebulioskopinė – 0,516; benzeno krioskopinė konstanta –5,12, o ebulioskopinė – 2,53.

Molialinė tirpalo koncentracija C_m yra ištirpusio neelektrolito gramų kiekis m , tenkantis tūkstančiui gramų tirpiklio, padalytas iš neelektrolito molekulinės masės M :

$$\Delta t = k \cdot \frac{m}{M}. \quad (9.5)$$

Molialinė tirpalo koncentracija bet kokiame tirpiklio kiekyje skaičiuojama:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \quad (9.6)$$

m – ištirpusio neelektrolito masė, g,

M – ištirpusio neelektrolito molio masė, g/mol,

m_1 – tirpiklio masė, g.

Tada (9.4) lygtis bus:

$$\Delta t = k \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}. \quad (9.7)$$

Naudojantis šiomis lygtimis, galima apskaičiuoti ištirpusių medžiagų molio mases, tirpalų stingimo ir virimo temperatūras.

1 pavyzdys

250 g vandens ištirpinus 3 g medžiagos, stingimo temperatūra nukrito 0,5 °C. Apskaičiuoti ištirpusios medžiagos molio masę. Vandens krioskopinė konstanta yra 1,86.

Sprendimas

Apskaičiuojame ištirpintos medžiagos kiekį 1000 g vandens:

$$\begin{array}{rcl} 250 \text{ g H}_2\text{O} & \text{yra ištirpę} & 3 \text{ g,} \\ 1000 \text{ g} & \text{bus} & m \text{ g,} \end{array}$$

$$m = \frac{1000 \cdot 3}{250} = 12 \text{ g.}$$

Naudodamiesi (9.5) lygtimi, apskaičiuojame medžiagos molio masę:

$$\Delta t = k_{kr.} \cdot \frac{m}{M}, \quad M = \frac{k_{kr.} \cdot m}{\Delta t},$$

$$M = \frac{1,86 \cdot 12}{0,5} = 44,64 \text{ g/mol.}$$

Galima naudoti ir (9.7) lygtį:

$$M = \frac{k \cdot m \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta t} = \frac{1,86 \cdot 3 \cdot 1000}{250 \cdot 0,5} = 44,64 \text{ g/mol.}$$

Ištirpintos medžiagos molio masė yra 44,64 g/mol.

2 pavyzdys

Kokioje temperatūroje užšals tirpalas, pagamintas tirpinant 50 g gliukozės $C_6H_{12}O_6$ 500 g vandens? Vandens krioskopinė konstanta yra 1,86.

Sprendimas

Apskaičiuojame ištirpintos medžiagos kiekį 1000 g vandens:

$$\begin{array}{rcl} 500 \text{ g H}_2\text{O} & \text{yra ištirpę} & 50 \text{ g,} \\ 1000 \text{ g} & \text{bus} & m \text{ g,} \end{array}$$

$$m = \frac{1000 \cdot 50}{500} = 100 \text{ g.}$$

Naudodami (9.5) lygtį, apskaičiuojame temperatūros nuokrytį:

$$\Delta t = k_{kr} \cdot \frac{m}{M},$$

$$\Delta t = 1,86 \cdot \frac{100}{180} = 1,03 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Atėmę $1,03 \text{ } ^\circ\text{C}$ iš vandens stingimo temperatūros, gausime tirpalo stingimo temperatūrą:

$$t_i = 0 - 1,03 = -1,03 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

3 pavyzdys

10 % benzoinės rūgšties tirpalas eteryje verda $37,53 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūroje. Apskaičiuoti benzoinės rūgšties molio masę. Eterio virimo temperatūra $35,6 \text{ } ^\circ\text{C}$, jo ebulioskopinė konstanta – 2,12.

Sprendimas

Apskaičiuojame Δt :

$$\Delta t = 37,53 - 35,6 = 1,93 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Apskaičiuojame benzoinės rūgšties kiekį 1000 g eterio.

90 g eterio yra ištirpę 10 g benzoinės rūgšties,
1000 g m g,

$$m = 111 \text{ g}.$$

Naudodami (9.5) lygtį, apskaičiuojame benzoinės rūgšties molio masę:

$$M = \frac{k_{eb.} \cdot m}{\Delta t} = \frac{2,12 \cdot 111}{1,93} = 122 \text{ g/mol}.$$

Benzoinės rūgšties molio masė 122 g/mol.

Kontroliniai klausimai

1. Kaip formuluojamas ir matematiškai išreiškiamas II Raulio dėsnis?
2. Kas yra krioskopinė konstanta?
3. Kas yra ebulioskopinė konstanta?
4. Kaip pagal II Raulio dėsnį apskaičiuojama:
 - a) ištirpusios medžiagos molio masė,
 - b) tirpalo virimo bei stingimo temperatūra?

Uždaviniai

1. Tirpalas, pagamintas ištirpinus 8,55 g neelektrolito 100 gramų vandens, stingsta esant $-0,465 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Apskaičiuokite ištirpusios medžiagos molio masę. Vandens $K = 1,86$. Ats.: 342 g/mol.
2. Apskaičiuokite vandeninio gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 10 % tirpalo virimo temperatūrą. Vandens $k_{eb.} = 0,516$. Ats.: $100,32 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Kiek gramų karbamido $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ reikia ištirpinti 250 g vandens, kad virimo temperatūra pakiltų $0,26^\circ\text{C}$. Vandens $k_{eb.} = 0,516$. Ats.: 7,56 g.
4. Apskaičiuokite tirpalo, pagaminto iš 20 g cukraus $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ir 400 g vandens, stingimo temperatūrą. Vandens $k_{kr.} = 1,86$. Ats.: $-0,27^\circ\text{C}$.
5. Kiek gramų fenolio $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ reikia ištirpinti 125 g benzeno, kad stingimo temperatūra sumažėtų $1,7^\circ\text{C}$. Benzeno $k_{kr.} = 5,1$. Ats.: 3,9 g.
6. Apskaičiuokite tirpalo, pagaminto iš 3 g karbamido $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ir 100 g vandens stingimo temperatūrą. Vandens $k_{kr.} = 1,86$. Ats.: $-0,93^\circ\text{C}$.
7. Apskaičiuokite gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ tirpalo vandenyje procentinę koncentraciją. Žinoma, kad šis tirpalas verda $100,26^\circ\text{C}$ temperatūroje. Vandens $k_{eb.} = 0,516$. Ats.: 8,3 %.
8. Kokia ištirpintos medžiagos molio masė, jeigu, ištirpinus 500 g tirpiklio 29 g neelektrolito tirpalo, virimo temperatūra pakilo $0,29^\circ\text{C}$. Tirpiklio $k_{eb.} = 0,512$. Ats.: 102,4 g/mol.
9. Kiek molių medžiagos yra ištirpę 125 g benzeno, jei susidaręs tirpalas užšalo esant $4,99^\circ\text{C}$. Benzenas užšalo esant $5,5^\circ\text{C}$, o jo $k_{kr.} = 5,12$. Ats.: 0,0124 molio.
10. Antifrizo gamybai paimta 30 L vandens ir 9 L glicerino $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Kokiai temperatūrai esant, antifrizo tirpalas užšąla? Glicerino tankis 1,261 g/mL. Vandens $k_{kr.} = 1,86$. Ats.: $-7,6^\circ\text{C}$.
11. Apskaičiuokite acetono ebulioskopinę konstantą, jeigu ištirpinus 9,2 g glicerino $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 400 g acetono, tirpalo virimo temperatūra yra $56,38^\circ\text{C}$. Acetono virimo temperatūra 56°C . Ats.: $k_{eb.} = 1,52$.
12. Kokia ištirpintos medžiagos molio masė, jeigu ištirpinus 5 g medžiagos 100 g vandens, tirpalo stingimo temperatūra $-1,55^\circ\text{C}$? Vandens $k_{kr.} = 1,86$. Ats.: 60 g/mol.

13. Ištirpinus 15 g chloroformo 400 g dietilo eterio, tirpalo virimo temperatūra padidėjo 0,665 laipsniais. Eterio $E = 2,12$. Apskaičiuokite chloroformo molio masę. Ats.: 119,36 g/mol.
14. Apskaičiuokite kamparo, ištirpinto benzene, procentinę koncentraciją, jei tas tirpalas stingsta 3,45 °C. Grynas benzenas stingsta 5,5 °C, jo $k_{kr} = 5,12$. Kamparo molio masė 154 g/mol. Ats.: 5,8 %.
15. Kiek gramų anilino $C_6H_5NH_2$ reikia ištirpinti 100 g eterio, kad tirpalo virimo temperatūra būtų 1,06 °C aukštesnė už eterio virimo temperatūrą? Eterio $k_{kr} = 2,12$. Ats.: 4,65 g.
16. Kokiai temperatūrai esant, užšals vandeninis 25 % etilo spirito C_2H_5OH tirpalas? Vandens $k_{kr} = 1,86$. Ats.: -13,4 °C.
17. Kokioje temperatūroje užšals tirpalas, pagamintas iš 4 L vandens ir 500 g etilenglikolio $C_2H_4(OH)_2$? Vandens $k_{kr} = 1,86$. Ats.: -3,75 °C.
18. Tūkstantyje gramų acetono ištirpinta 0,5 molio medžiagos. Acetonas verda 56 °C temperatūroje, jo $k_{eb} = 1,5$. Apskaičiuokite tirpalo virimo temperatūrą. Ats.: 56,75 °C.
19. Kiek gramų cukraus $C_{12}H_{22}O_{11}$ reikia ištirpinti 100 g vandens, kad: a) pagaminto tirpalo virimo temperatūra padidėtų 1 laipsniu, b) to tirpalo užšalimo temperatūra sumažėtų 1 laipsniu? Vandens $k_{eb} = 0,516$, o $k_{kr} = 1,86$. Ats.: 66,28 g; 18,39 g.
20. 50 g vandens ištirpinta 6 g neelektrolito. Tirpalas stingsta esant -3,72 °C. Apskaičiuokite neelektrolito molio masę. Vandens $k_{kr} = 1,86$. Ats.: 60 g/mol.

9.3. Tirpalų osmosinis slėgis

Tirpalą atskyrus nuo tirpiklio puslaide membrana (augaline, gyvuline ar dirbtine), tirpiklio molekulės pradės savaime skverbtis (difunduoti) į tirpalą. Šis reiškiny vadinamas **osmosu**. Osmoso priežastimi laikomas nevienodas tirpiklio ir tirpalo garų slėgis. Gryno

tirpiklio garų slėgis didesnis, ir jo molekulės skverbiasi į tirpalą, kur jų garų slėgis mažesnis. Dėl šio reiškinių tirpalo tūris didėja, jis ima slėgti puslaidę pertvarą. Skysčio slėgis į puslaidę pertvarą vadinamas osmosiniu slėgiu.

Šis slėgis priklauso nuo temperatūros ir ištirpintos medžiagos koncentracijos, bet nepriklauso nuo tirpiklio ar ištirpintos medžiagos prigimties.

Van't Hofas nustatė, kad ištirpusios medžiagos molekulės praskiestame tirpale juda kaip ir dujų molekulės. Todėl praskiestų neelektrolitų tirpalų osmosiniam slėgiui apskaičiuoti galima taikyti šiek tiek pakeistą Klapeirono ir Mendelejevo lygtį:

$$p \cdot V = R \cdot T,$$

V – tirpalo, kuriame ištirpinta 1 molis medžiagos, tūris, L .
Šio tirpalo molinė koncentracija C_M apskaičiuojama taip:

$$C_M = \frac{1}{V}.$$

Įrašę šią reikšmę į Klapeirono ir Mendelejevo lygtį, gauname:

$$p = C_M \cdot R \cdot T, \quad (9.8)$$

p – osmosinis slėgis, kPa ar $mmHg$ ar atm ,

C_M – tirpalo molinė koncentracija,

T – temperatūra, K ,

R – universalioji dujų konstanta.

$R = 8,314 \, kPa \cdot L/K \cdot mol$ arba $62360 \, mmHg \cdot mL/K \cdot mol$ arba $0,082 \, atm \cdot L/K \cdot mol$.

Kadangi

$$C_M = \frac{m}{M},$$

m – ištirpusios medžiagos kiekis, g/L,
 M – neelektrolito molio masė, g/mol.
 tai van't Hofo lygtį galima užrašyti:

$$p = \frac{m}{M} R \cdot T. \quad (9.9)$$

Iš (9.8) lygties matyti, kad tirpalo osmosinis slėgis, esant pastoviai temperatūrai, tiesiogiai proporcingas jo koncentracijai, bet nepriklauso nuo tirpiklio ir ištirpusios medžiagos rūšies. Esant pastoviai temperatūrai, vienodos koncentracijos tirpalų osmosinis slėgis vienodas. Tirpalai, kurių osmosinis slėgis vienodas, vadinami izotoniniais.

Van't Hofo dėsnis teigia: **tirpalo osmosinis slėgis yra lygus slėgiui, kurį, esant pastoviai temperatūrai, ištirpinta medžiaga turėtų būdama dujinėje fazėje ir užimdama tūrį, lygų tirpalo tūriui.**

Van't Hofo dėsnis taikomas osmosinio slėgio, tirpalo koncentracijos, ištirpusios medžiagos molekulinei masei apskaičiuoti.

P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

Apskaičiuokite tirpalo, kurio 1,4 L yra ištirpinta 63 g gliukozės $C_6H_{12}O_6$, osmosinį slėgį, esant 0 °C.

Sprendimas

Osmosinį slėgį apskaičiuosime pagal (9.8) lygtį:

$$p = C_M \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} R \cdot T.$$

Apskaičiuojame gliukozės molio masę: $M_{gl} = 180 \text{ g/mol}$.
 Temperatūra bus: $T = 273 + 0 = 273 \text{ K}$, $R = 0,082 \text{ (atm} \cdot \text{L)/K} \cdot \text{mol}$.
 Apskaičiuojame ištirpusios medžiagos kiekį viename litre tirpalo:

1,4 L tirpalo yra ištirpę 63 g $C_6H_{12}O_6$,
 1 L bus m g,

$$m = \frac{63}{1,4} = 45 \text{ g.}$$

Irašome duomenis į (9.8) lygtį:

$$p = \frac{45}{180} \cdot 0,082 \cdot 273 = 5,59 \text{ atm.}$$

Tirpalo osmosinis slėgis 5,59 atm.

2 pavyzdys

Tirpalo, kurio 100 mL yra 2,3 g ištirpusios medžiagos, osmosinis slėgis, esant 298 K temperatūrai, yra 618,5 kPa. Apskaičiuokite ištirpusios medžiagos molio masę.

Sprendimas

Apskaičiuojame ištirpusios medžiagos kiekį 1000 mL tirpalo:

$$\begin{aligned} 100 \text{ mL} &\text{ yra ištirpę } 2,3 \text{ g medžiagos,} \\ 1000 \text{ mL} &\text{ yra } m \text{ g,} \\ m &= 23 \text{ g.} \end{aligned}$$

Panaudoję (9.9) lygtį, apskaičiuojame ištirpusios medžiagos molio masę:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p},$$

$$M = \frac{23 \cdot 8,31 \cdot 298}{618,5} \approx 92 \text{ g/mol.}$$

$$M \approx 92 \text{ g/mol.}$$

Ištirpusios medžiagos molio masė 92 g/mol .

3 pavyzdys

Pirogalolo $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ tirpalo osmosinis slėgis 15°C temperatūroje yra 449 mm Hg . Apskaičiuokite tirpalo molinę koncentraciją.

Sprendimas

Iš (9.8) lygties:

$$C_M = \frac{p}{R \cdot T}.$$

Kadangi molinės koncentracijos vienetas mol/L , tai imame tokią R reikšmę, kurios dimensijoje yra litrai, t. y. $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/K} \cdot \text{mol}$. Slėgis tada turi būti išreikštas atmosferomis. Dėl to sąlygoje duotą slėgį perskaičiuojame atmosferomis:

$$\begin{aligned} 760 \text{ mm Hg} &- 1 \text{ atm}, \\ 449 \text{ mm Hg} &- x \text{ atm}, \end{aligned}$$

$$x = \frac{449}{760} = 0,59 \text{ atm.}$$

Taigi

$$C_M = \frac{0,59}{0,082(273 + 15)} = 0,025 \text{ mol/L.}$$

Tirpalo molinė koncentracija yra $0,025 \text{ mol/L}$.

Kontroliniai klausimai

1. Kas yra osmosas?
2. Kas yra osmosinis slėgis?
3. Kaip formuluojamas ir matematiškai išreiškiamas van't Hoofo dėsnis?
4. Kaip apskaičiuojama:
 - a) ištirpusios medžiagos molio masė,
 - b) osmosinis slėgis,
 - c) ištirpusios medžiagos koncentracija?

Užduotys

1. Viename litre tirpalo, kurio temperatūra $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, yra ištirpę $3,72\text{ g}$ anilino $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Apskaičiuokite šio tirpalo osmosinį slėgį *atm*. Ats.: $0,89\text{ atm}$.
2. 1000 mL tirpalo yra ištirpę $1,1\text{ g}$ neelektrolito. Tirpalo osmosinis slėgis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje lygus $0,22\text{ atm}$. Apskaičiuokite ištirpintos medžiagos molio masę. Ats.: $111,93\text{ g/mol}$.
3. Apskaičiuokite tirpalo, kurio 1 litre yra $0,2$ molio neelektrolito, osmosinį slėgį, esant a) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, b) $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Ats.: a) $4,54 \cdot 10^5\text{ Pa}$, b) $4,84 \cdot 10^5\text{ Pa}$.
4. Esant $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, cukraus $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ tirpalo osmosinis slėgis yra $3,55 \cdot 10^5\text{ Pa}$. Kiek gramų cukraus ištirpę 1 litre tirpalo? Ats.: $53,44\text{ g}$.
5. Dviejuose litruose tirpalo yra 100 g gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Apskaičiuokite šio tirpalo osmosinį slėgį, esant $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Ats.: $6,8\text{ atm}$.
6. Kiek gramų gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ yra 500 mL tirpalo, jei jo osmosinis slėgis, esant $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, lygus $8,1\text{ atm}$? Ats.: $29,6\text{ g}$.
7. Esant $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, tirpalo osmosinis slėgis – $1,12\text{ atm}$. Apskaičiuokite tirpalo molinę koncentraciją. Ats.: $0,045\text{ M}$.

8. Neelektrolito molio masė yra 123,11. Kiek gramų neelektrolito reikia ištirpinti 1 litre tirpalo, jei, esant $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, tirpalo osmosinis slėgis yra lygus 456 kPa ? Ats.: 23,05 g.
9. 600 mL tirpalo ištirpę 3,04 difenilamino. Tirpalo osmosinis slėgis, esant $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, lygus $0,67\text{ atm}$. Apskaičiuokite difenilamino molio masę. Ats.: 181,7 g/mol.
10. Viename litre tirpalo yra ištirpę 1,38 g etilo spirito $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Tirpalo temperatūra – $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Koks šio tirpalo osmosinis slėgis? Ats.: 0,73 atm.
11. Tirpalo osmosinis slėgis, esant $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, yra 120 kPa . Kokia tirpalo molinė koncentracija? Ats.: 0,05 M.
12. 500 mL tirpalo yra ištirpę 2 g neelektrolito. Šio tirpalo osmosinis slėgis, esant $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, yra 51 kPa . Apskaičiuokite neelektrolito molio masę. Ats.: 178 g/mol.
13. Kiek molių ištirpintos medžiagos turi būti 250 mL tirpalo, kad jo osmosinis slėgis, esant $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, būtų $46,6\text{ kPa}$? Ats.: 0,005 molio.
14. Kurio tirpalo – gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ar karbamido $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – bus didesnis osmosinis slėgis, jei jų temperatūra vienoda ir tuose pačiuose tūriuose ištirpinta po tiek pat gramų medžiagos? Ats.: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ didesnis 3 kartus.
15. 100 mL tirpalo yra ištirpę 0,046 g neelektrolito. Tirpalo osmosinis slėgis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje lygus $0,112\text{ atm}$. Apskaičiuokite neelektrolito molio masę. Ats.: 92 g/mol.
16. Viename litre tirpalo, kurio temperatūra $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, yra ištirpę 3,72 g anilino $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Apskaičiuokite šio tirpalo osmosinį slėgį atmosferomis. Ats.: 0,89 atm.
17. Kiek gramų metilo spirito CH_3OH turi būti 1 litre tirpalo, kad jo osmosinis slėgis būtų toks pats, kaip ir tirpalo, kurio 1 litre yra ištirpę 9 g gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$? Tirpalų temperatūra ta pati. Ats.: 1,6 g.

18. Esant 18°C temperatūrai, tirpalo, turinčio 3,2 g metilo spirito CH_3OH ir 1 litrą vandens, osmosinis slėgis yra lygus anilino tirpalo osmosiniam slėgiui toje pačioje temperatūroje. Kiek gramų anilino $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ yra viename litre tirpalo? Ats.: 9 g.
19. Dviejuose litruose tirpalo yra ištirpę 4,88 g neelektrolito. Tirpalo osmosinis slėgis 36°C temperatūroje lygus 0,5 atm. Apskaičiuokite neelektrolito molio masę. Ats.: 122 g/mol.
20. 500 mL tirpalo yra ištirpę 0,55 g hidrochinono. Tirpalo osmosinis slėgis 0°C temperatūroje lygus 22,7 kPa. Apskaičiuokite hidrochinono molio masę. Ats.: 110 g/mol.

10. ELEKTROLITINĖ DISOCIACIJA

Teorinė dalis

Rūgščių, bazių ir druskų molekulių skilimas į jonus, veikiant polinėms tirpiklio molekulėms, vadinamas elektrolitine disociacija.

Disociacija priklauso nuo tirpinio ir tirpiklio prigimties. Į jonus disocijuoja junginiai su jonine (pvz., NaCl) ir kovalentine poline jungtimi (pvz., HCl). Disociacija vyksta tirpikliuose, kurių molekulės polinės ir kurių didelė dielektrinė konstanta. Šios savybės būdingos vandeniui – dažniausiai vartojamam neorganinių medžiagų tirpikliui.

Medžiagoms disocijuojant, tirpale susidarančių katjonų teigiamų krūvių suma lygi anijonų neigiamų krūvių sumai. Taigi tirpalas lieka elektriškai neutralus. Tokie tirpalai yra laidūs elektros srovei. Elektros srovę per tirpalą perneša jonai.

Disociacijos laipsnis

Elektrolitai yra skirstomi į **stipriuosius, vidutinio stiprumo ir silpnuosius**. Stipriųjų elektrolitų visos molekulės disocijuoja į jonus, o vidutinio stiprumo ir silpnųjų – tik dalis. Elektrolitų sugebėjimą skilti į jonus rodo disociacijos laipsnis α :

$$\alpha = \frac{\text{disocijavusių molekulių (molių) skaičius}}{\text{bendras ištirpusių molekulių (molių) skaičius}}.$$

Disociacijos laipsnis reiškiamas vieneto dalimis arba procentais ($\alpha, \% = \alpha \cdot 100$). Jis priklauso nuo tirpalo koncentracijos ir temperatūros: didinant koncentraciją, α mažėja, o keliant temperatūrą – α didėja. Atskirų elektrolitų disociacijos laipsnius galima palyginti tik tuo atveju, kai jie apskaičiuoti, esant vienodos koncentracijos tirpalams ir vienodai temperatūrai. Dažniausiai α nustatomas 0,1 *N* tirpalams, esant 18 °C temperatūrai. Stipriųjų elektrolitų α didesnis negu 30 %, vidutinio stiprumo – nuo 2 % iki 30 %, silpnųjų elektrolitų – mažesnis negu 2 %.

Stipriųjų elektrolitų α teoriškai turėtų būti lygus 1, tačiau praktiškai jis visada mažesnis negu 1, nes tokių elektrolitų tirpaluose sąveika tarp jonų yra labai didelė. Stipriųjų elektrolitų tariamasis α randamas atliekant eksperimentus.

Disociacijos laipsnis gali būti apskaičiuojamas iš tirpalų virimo temperatūros padidėjimo, stingimo temperatūros sumažėjimo, garų slėgio depresijos ir osmosinio slėgio. Visi šie dydžiai elektrolitų tirpaluose yra didesni negu tos pačios koncentracijos neelektrolitų tirpaluose ir gali būti apskaičiuojami pagal van't Hoofo ir Raulio dėsnius, naudojant izotoninį (van't Hoofo) koeficientą „i“:

$$p = i \cdot C_M \cdot R \cdot T,$$

$$\Delta p = \frac{i \cdot p \cdot n}{N + n},$$

$$\Delta t = i \cdot K \cdot C_m.$$

Izotoninis koeficientas rodo, kiek kartų dalelių skaičius elektrolito tirpale yra didesnis negu tos pačios koncentracijos neelektrolito tirpale. Izotoninis koeficientas gali būti apskaičiuotas:

$$i = \frac{p^1}{p} = \frac{\Delta p^1}{\Delta p} = \frac{\Delta t_{vir}^1}{\Delta t_{vir}} = \frac{\Delta t_{st}^1}{\Delta t_{st}}.$$

Skaitikliuose yra eksperimentais rasti dydžiai, vardikliuose – apskaičiuoti pagal van't Hoofo ir Raulio dėsnius neelektrolitų tirpalams.

Tarp izotoninio koeficiento ir disociacijos laipsnio yra toks ryšys:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

n – skaičius jonų, susidarantių disocijuojant vienai elektrolito molekulei.

Kontroliniai klausimai

1. Kas yra elektrolitinė disociacija?
2. Kokie junginiai disocijuoja į jonus?
3. Kokiuose tirpikliuose vyksta elektrolitinė disociacija?
4. Kas yra elektrolitai?
5. Kas yra disociacijos laipsnis?
6. Kokią įtaką disociacijos laipsniui turi temperatūra ir tirpalo koncentracija?
7. Kokius elektrolitus vadiname stipriaisiais ir silpnaisiais?
8. Kas yra izotoninis (van't Hoofo) koeficientas „ i “?
9. Kokiomis matematinėmis lygtimis išreiškiamas ryšys tarp izotoninio koeficiento ir:
 - a) tirpalo virimo temperatūros pakilimo,
 - b) tirpalo stingimo temperatūros sumažėjimo,
 - c) tirpalo garų slėgio depresijos?
10. Kokia matematine lygtimi išreiškiamas ryšys tarp disociacijos laipsnio ir izotoninio koeficiento?

Disociacijos konstanta

Silpnųjų elektrolitų tirpaluose tarp molekulių ir jonų nusistovi pusiausvyra:



Taikydami šiai sistemai masių veikimo dėsnį, gauname:

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{HCN}}},$$

K – disociacijos konstanta. Ji apibūdina silpnųjų elektrolitų disociaciją, esant tam tikrai temperatūrai: kuo didesnė K reikšmė, tuo geriau elektrolitas disocijuoja. Esant pastoviai temperatūrai, K yra pastovus dydis,

C_{H^+} – vandenilio jonų koncentracija,

C_{CN^-} – cianido jonų koncentracija,

C_{HCN} – nedisocijuotos ciano rūgšties koncentracija.

Tarp silpnųjų elektrolitų disociacijos laipsnio ir disociacijos konstantos yra ryšys, išreiškiamas Ostvaldo praskiedimo dėsniu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}},$$

α – disociacijos laipsnis,

K – disociacijos konstanta,

C_M – tirpalo molinė koncentracija.

Joninių pusiausvyrų poslinkiai

Silpnųjų elektrolitų tirpaluose pusiausvyrą tarp jonų ir nedisocijuotų molekulių išlieka tol, kol yra pastovios išorės sąlygos. Jas pakeitus, pusiausvyrą pasislenka.

P a v y z d ž i a i

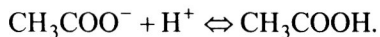
1 pavyzdys

Į acto rūgšties tirpalą ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$) įpylus natrio acetato ($\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$), padidėja acetato jonų (CH_3COO^-) koncentracija. Acto rūgšties tirpale buvusi pusiausvyrą suvyrą ir, pagal Le Šateljė principą, pasislenka į nedisocijuotų CH_3COOH molekulių susidarymo pusę.

Taigi silpnųjų elektrolitų disociaciją galima sumažinti, pridėdant į juos bendrų jonų turinčių tirpiųjų junginių.

2 pavyzdys

Į druskos rūgšties tirpalą įpylus natrio acetato (abi medžiagos – stiprieji elektrolitai), be vandenilio jonų, atsiranda acetato jonų. Acto rūgštis – silpnasis elektrolitas, todėl tirpale negali būti vien jos jonų. Dalis vandenilio ir acetato jonų jungiasi į nedisocijuotas acto rūgšties molekules. Šis procesas vyksta tol, kol tirpale nusistovi pusiausvyrą:



Vandenilio jonų koncentracija tirpale sumažėja.

Taigi, kai tirpale atsiranda silpnojo elektrolito jonų, kurių koncentracijos nėra pusiausvyroje, dalis jų jungiasi ir sudaro nedisocijuotas to elektrolito molekules.

Rūgščių, bazių ir druskų disociacija

Rūgštys vandenyje disocijuoja į vandenilio ir rūgšties liekanos jonus:



Daugiavandenilės rūgštys disocijuoja stadijomis:

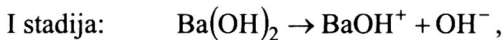


Visos rūgščių savybės priklauso nuo tirpale esančių vandenilio jonų.

Bazės vandenyje disocijuoja į metalo ir hidroksilo jonus (OH^-):

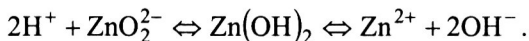


Daugiahidroksilės bazės disocijuoja stadijomis:



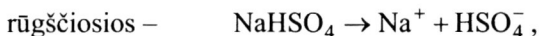
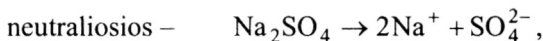
Visos tirpių bazių savybės priklauso nuo hidroksilo jonų.

Amfoteriniai hidroksidai vandenyje disocijuoja ir kaip rūgštys, ir kaip šarmai:



Įpylus rūgšties, padidėja vandenilio jonų koncentracija ir pusiausvyra pasislenka į dešinę – cinko hidroksidas reaguoja kaip bazė. Įpylus šarmo, padidėja hidroksilo jonų koncentracija, ir pusiausvyra pasislenka į kairę – cinko hidroksidas reaguoja kaip rūgštis.

Druskos vandenyje disocijuoja taip:



Reakcijos elektrolitų tirpaluose

Elektrolitų tirpaluose reakcijos vyksta tada, kai susidaro:

- 1) netirpiosios medžiagos,
- 2) dujinės medžiagos,
- 3) silpnieji elektrolitai (tarp jų ir H_2O),
- 4) patvarūs kompleksiniai jonai ar junginiai.

Reakcijų lygtys rašomos tokia tvarka:

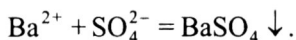
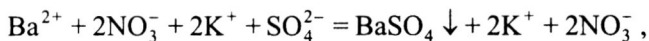
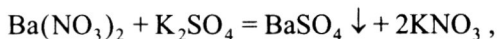
- 1) molekulinė lygtis,
- 2) joninė lygtis.

Rašant joninę lygtį, galima pasinaudoti pagalbine lygtimi. Joje visi stiprieji elektrolitai rašomi jonų pavidalu, o netirpiosios, dujinės medžiagos ir silpnieji elektrolitai – molekulių pavidalu. Tokią lygtį suprastinus (išbraukus abiejose jos pusėse esančius vienodus jonus) ir perrašius, gaunama joninė lygtis.

P a v y z d ž i a i

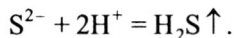
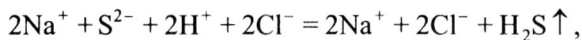
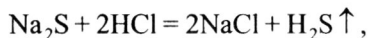
1 pavyzdys

Netirpiosios medžiagos susidarymas:



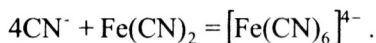
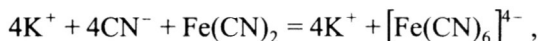
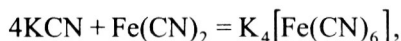
2 pavyzdys

Dujinės medžiagos susidarymas:



3 pavyzdys

Kompleksinio jono susidarymas:



Kontroliniai klausimai

1. Kas yra elektrolitinės disociacijos konstanta?
2. Kas turi įtakos elektrolitinės disociacijos konstantai?
3. Kokia lygtimi reiškiamas Ostvaldo praskiedimo dėsnis?
4. Kaip išreiškiama Ostvaldo lygtys:
 - a) koncentracija,
 - b) disociacijos laipsnis?
5. Kaip pagal Ostvaldo lygtį apskaičiuojama:
 - a) elektrolito tirpalo koncentracija,
 - b) elektrolito disociacijos laipsnis,
 - c) disociacijos konstanta?
6. Kaip disocijuoja vandeniniame tirpale:
 - a) rūgštys,
 - b) bazės,
 - c) druskos (normaliosios, rūgššiosios, bazinės)?
7. Į kurią pusę pasislenka joninė pusiausvyra:
 - a) padidinus pusiausvyroje esančių jonų koncentraciją (vienvardžiais jonais),

- b) sumažinus pusiausvyroje esančių jonų koncentraciją?
8. Kaip rašomos elektrolitų tirpaluose vykstančių reakcijų molekulinės ir joninės lygtys?

Vandenilio rodiklis

Įvairių junginių vandeniniai tirpalai gali būti rūgštiniai, šarminiai ir neutralieji. Tirpalo reakcija priklauso nuo jame esančių vandenilio ir hidroksilo jonų santykio. **Kai vandenilio ir hidroksilo jonų koncentracijos lygios – tirpalas neutralusis; kai vandenilio jonų koncentracija didesnė už hidroksilo jonų koncentraciją – tirpalas rūgštinis; kai hidroksilo jonų koncentracija didesnė už vandenilio jonų koncentraciją – tirpalas šarminis.**

Vanduo neutralusis. Jame $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$, mol/L. Ištirta, kad vandens joninė sandauga, esant 22 °C temperatūrai, lygi 10^{-14} , mol²/L²:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}, \text{mol}^2/\text{L}^2.$$

C_{H^+} ir C_{OH^-} – vandenilio ir hidroksilo jonų koncentracijos, mol/L.

Vandenyje tarp vandenilio, hidroksilo jonų ir nedisocijuotų vandens molekulių yra pusiausvyra ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$). Ji išlieka ir vandeniniuose įvairių junginių tirpaluose. Juose vandenilio jonų koncentracija dažniausiai nebūna lygi hidroksilo jonų koncentracijai (pvz., didinant vandenilio jonų koncentraciją, pusiausvyra stumiasi į kairę, hidroksilo jonų koncentracija mažėja), bet jų sandauga, esant 22 °C temperatūrai, visada lieka ta pati – lygi 10^{-14} , mol²/L². Taigi, žinant tirpalo vandenilio ar hidroksilo jonų koncentraciją, visada galima rasti ir tirpalo reakciją.

Kadangi vandenilio ir hidroksilo jonų koncentracijos yra mažai dydžiai, turintys neigiamus laipsnio rodiklius, tai patogiausia tirpalo reakciją išreikšti vandenilio rodikliu, žymimu pH:

$$\text{pH} = -\lg C_{H^+}.$$

Prietaisu išmatavus tirpalo pH, galima apskaičiuoti vandenilio jonų koncentraciją C_{H^+} :

$$C_{H^+} = 10^{-pH}.$$

Neutralių tirpalų ir gryno vandens vandenilinis rodiklis

$$pH = 7.$$

Rūgštinių tirpalų $pH < 7$, šarminių $pH > 7$.

Gali būti vartojamas ir hidroksilinis rodiklis pOH:

$$pOH = -\lg C_{OH^-},$$

$$C_{OH^-} = 10^{-pOH}.$$

Tirpalo rūgštingumui ar šarmingumui apibūdinti pakanka žinoti tik pH, nes pOH apskaičiuojamas iš lygybės:

$$pH + pOH = 14.$$

Neutraliojo tirpalo – $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$, mol/L, $pH = 7$,

Rūgštinio tirpalo – $C_{H^+} > C_{OH^-} > 10^{-7}$, mol/L, $pH < 7$,

Šarminio tirpalo – $C_{H^+} < C_{OH^-} < 10^{-7}$, mol/L, $pH > 7$.

Kontroliniai klausimai

1. Kas yra vandens joninė sandauga?
2. Kam lygi vandens joninė sandauga?
3. Kas yra vandenilio rodiklis pH?
4. Kam lygus vandenilio rodiklis:
 - a) neutraliojo tirpalo,

- b) rūgštinio tirpalo,
 - c) šarminio tirpalo?
5. Kaip apskaičiuojama tirpalo pH, žinant koncentraciją:
 - a) vandenilio jonų,
 - b) hidroksilo jonų?
 6. Kaip apskaičiuojama vandenilio jonų koncentracija tirpale, žinant:
 - a) tirpalo pH,
 - b) hidroksilo jonų koncentraciją?
 7. Kaip apskaičiuojama hidroksilo jonų koncentracija tirpale, žinant:
 - a) tirpalo pH,
 - b) vandenilio jonų koncentraciją?

P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

OH^- jonų koncentracija tirpale lygi $1 \cdot 10^{-6}$, mol/L . Apskaičiuoti H^+ jonų koncentraciją, pH ir pOH.

Sprendimas

Naudodamiesi vandens jonine sandauga, randame H^+ jonų koncentraciją:

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14}, \text{mol}^2/\text{L}^2,$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-8}, \text{mol/L}.$$

Randame pH:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+},$$

$$\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-8} = 8.$$

Randame pOH:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-},$$

$$\text{pOH} = -\lg 1 \cdot 10^{-6} = 6$$

arba

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 8 = 6.$$

2 pavyzdys

Apskaičiuoti C_{H^+} , C_{OH^-} , pH ir pOH 0,01 M HCl tirpale ($\alpha = 100\%$).

Sprendimas

Parašome HCl disociacijos reakcijos lygtį:



Reakcijos lygtis rodo, kad 1 molis HCl disocijuodamas sudaro po 1 molį H^+ ir Cl^- . Kadangi HCl visiškai disocijuoja ($\alpha = 100\%$), tai

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{H}^+} = C_{\text{Cl}^-}.$$

Tada $C_{\text{H}^+} = 0,01 = 1 \cdot 10^{-2}, \text{ mol/L}$.

C_{OH^-} , pH ir pOH randame tokiu pat būdu, kaip ir 1 pavyzdyje.

3 pavyzdys

Apskaičiuoti acto rūgšties disociacijos konstantą 0,1 M tirpale, kai $\alpha = 1,3\%$.

Sprendimas

Užduotį galime išspręsti naudodamiesi Ostvaldo praskiedimo dėsnio matematine išraiška:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}}.$$

Tada $K = \alpha^2 \cdot C_M.$

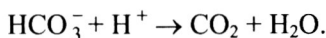
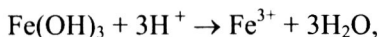
Įrašę duomenis, gauname:

$$K = 0,013^2 \cdot 0,1 = 0,000169 = 1,69 \cdot 10^{-5}.$$

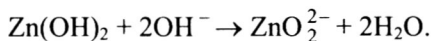
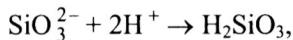
Uždaviniai

1. Apskaičiuoti H^+ , OH^- jonų koncentracijos, pH bei pOH 0,001 N KOH tirpale ($\alpha = 100\%$). Ats.: $C_{H^+} = 10^{-11}$; $C_{OH^-} = 10^{-3}$; pH = 11; pOH = 3.
2. pOH = 8. Apskaičiuoti C_{H^+} , C_{OH^-} ir pH. Ats.: $C_{H^+} = 10^{-6}$; $C_{OH^-} = 10^{-8}$; pH = 6.
3. Apskaičiuoti pH ir pOH 0,2 N HNO_3 tirpale, kai $\alpha = 90\%$. Ats.: pH = 0,74; pOH = 13,26.
4. Apskaičiuoti C_{H^+} ir C_{OH^-} 0,01 N CH_3COOH tirpale, kai $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Ats.: $C_{H^+} = 4,2 \cdot 10^{-4}$; $C_{OH^-} = 2,4 \cdot 10^{-11}$.
5. Apskaičiuoti H^+ ir OH^- jonų koncentracijas 2 M KOH tirpale, kai $\alpha = 70\%$. Ats.: $C_{H^+} = 7,1 \cdot 10^{-15}$; $C_{OH^-} = 1,4$.
6. Sudaryti molekulinės ir joninės reakcijų lygtis reakcijoms, vykstančioms tarp šių medžiagų tirpalų: K_2S ir HCl; $NaHCO_3$ ir NaOH.

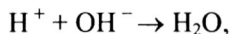
7. Sudaryti molekulinės ir joninės reakcijų lygtis reakcijoms, vykstančioms tarp šių medžiagų tirpalų: ZnCl_2 ir KOH ; H_2SO_4 ir Na_2CO_3 .
8. Natrio šarmu paveikti šių medžiagų tirpalai: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, KOH , H_3BO_3 . Parašykite vykstančių reakcijų molekulinės ir joninės lygtis.
9. Apskaičiuoti disociacijos konstantą, kai $0,01\text{ M}$ tirpale disociacijos laipsnis lygus 15% . Ats.: $K = 2,25 \cdot 10^{-4}$.
10. Apskaičiuoti $0,001\text{ M}$ elektrolito disociacijos laipsnį, kai disociacijos konstanta $K = 4 \cdot 10^{-7}$. Ats.: $\alpha = 0,02$ arba 2% .
11. Azoto rūgštimi paveikti šių medžiagų vandeniniai tirpalai: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgOHNO_3 , ZnCl_2 . Parašykite vykstančių reakcijų molekulinės ir joninės lygtis.
12. Parašykite molekulinės ir joninės lygtis reakcijoms, vykstančioms vandeniniuose tirpaluose tarp šių medžiagų: ZnS ir H_2SO_4 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ir KOH .
13. Parašykite molekulinės lygtis reakcijoms, kurių joninės lygtys:

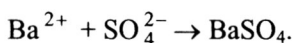


14. Parašykite molekulinės lygtis reakcijoms, kurių joninės lygtys:

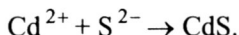
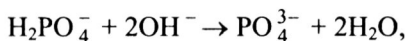


15. Parašykite molekulinės lygtis reakcijoms, kurių joninės lygtys:





16. Apskaičiuoti H^+ , OH^- jonų koncentracijas pH ir pOH 0,05 M H_2SO_4 tirpale, kai $\alpha = 100\%$. Ats.: $C_{\text{H}^+} = 10^{-1}$; $C_{\text{OH}^-} = 10^{-13}$; pH = 1; pOH = 13.
17. Apskaičiuoti Ca^{2+} ir Cl^- koncentracijas 0,3 M CaCl_2 tirpale, kai $\alpha = 75\%$. Ats.: $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,225$; $C_{\text{Cl}^-} = 0,45$.
18. Parašykite molekulinės ir joninės lygtis reakcijomis, vykstančiomis vandeniniuose tirpaluose tarp šių medžiagų: CaOHCl ir HCl , NaH_2PO_4 ir NaOH .
19. Parašykite molekulinės lygtis reakcijoms, kurių joninės lygtys:



20. Kalio šarmu paveiktos šios medžiagos: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Parašykite vykstančių reakcijų molekulinės ir joninės lygtis.

11. DRUSKŲ HIDROLIZĖ

Teorinė dalis

Druskų hidrolizė yra druskų jonų ir vandens sąveika, dėl kurios susidaro silpnieji elektrolitai ir dažniausiai pakinta tirpalo pH.

Kiekvieną druską galima laikyti medžiaga, gauta rūgščiai reaguojant su baze: druskos katijonas apibūdina bazę, anijonas – rūgštį. Taigi visas druskas galima suskirstyti į 4 grupes:

1. Stipriųjų rūgščių ir stipriųjų bazių druskos.
2. Silpnųjų rūgščių ir stipriųjų bazių druskos.
3. Silpnųjų bazių ir stipriųjų rūgščių druskos.

4. Silpnųjų rūgščių ir silpnųjų bazių druskos.

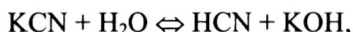
Skiriant druskas į grupes, vidutinio stiprumo rūgštys yra priskiriamos prie silpnųjų rūgščių, o vidutinio stiprumo bazės – prie silpnųjų bazių.

Hidrolizuoja tik tokios druskos, kurioms susidarant dalyvauja silpnosios rūgštys (antroji grupė) arba silpnosios bazės (trečioji grupė), arba silpnosios rūgštys ir silpnosios bazės (ketvirtoji grupė). Pirmosios grupės druskos (sudarytos iš stipriųjų bazių ir stipriųjų rūgščių) nesihidrolizuoja.

Hidrolizės reakcijų lygčių rašymo pavyzdžiai

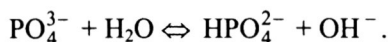
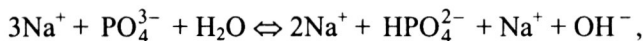
Druska, sudaryta iš stipriosios bazės ir stipriosios rūgšties, nesihidrolizuoja. Todėl šių druskų vandeniniai tirpalai rodo neutralią reakciją ($\text{pH} = 7$).

Stipriosios bazės ir silpnosios rūgšties druska hidrolizuoja, sudarydama stipriąją bazę ir silpnąją rūgštį. Hidrolizės metu tirpalo reakcija tampa šarminė ($\text{pH} > 7$). Pvz.:

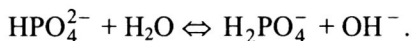
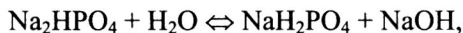


Jeigu šio tipo druską sudaranti rūgštis yra daugiavandenilė, tai hidrolizė vyksta stadijomis:

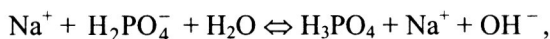
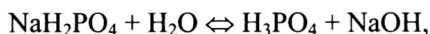
1 stadija



2 stadija

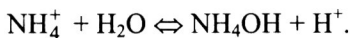
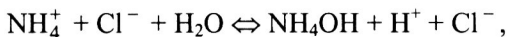
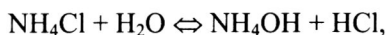


3 stadija



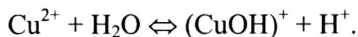
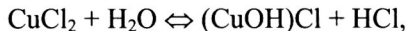
Kambario temperatūroje praktiškai vyksta tik pirmoji hidrolizės stadija. Hidrolizė iki galo vyksta tik tirpalą labai praskiedus arba virinant.

Silpnos bazės ir stiprios rūšties druska hidrolizuoja, sudarydama silpnąją bazę ir stipriąją rūgštį. Hidrolizės metu tirpalo reakcija tampa rūgšti ($\text{pH} < 7$). Pvz.:

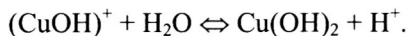
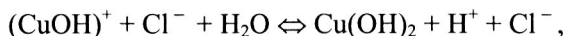
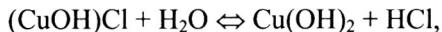


Jeigu šio tipo druską sudaranti bazė yra daugiahidroksilė, hidrolizė vyksta stadijomis:

1 stadija

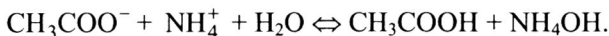
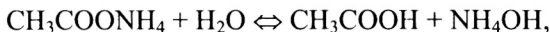


2 stadija



Kambario temperatūroje praktiškai vyksta tik pirmoji hidrolizės stadija. Hidrolizė iki galo vyksta tik tirpalą labai praskiedus arba virinant.

Silpnosios rūgšties ir silpnosios bazės druska hidrolizuoja, sudarydama silpnąją bazę ir silpnąją rūgštį. Pvz.:



Tirpalo pH priklauso nuo susidariusių medžiagų disociacijos laipsnio. Acto rūgšties ir amonio hidroksido disociacijos laipsniai labai artimi, todėl šiuo atveju tirpalas yra praktiškai neutralus. Jeigu hidrolizės metu susidariusios rūgšties disociacijos laipsnis didesnis už bazės disociacijos laipsnį, tirpalas būna silpnai rūgštus ($\text{pH} < 7$), o jei bazės disociacijos laipsnis didesnis už rūgšties, tirpalas būna silpnai šarminis ($\text{pH} > 7$).

Druskų hidrolizė apibūdinama hidrolizės laipsniu h :

$$h = \frac{\text{susihidrolizavusių druskos molekulių skaičius}}{\text{bendras druskos molekulių skaičius tirpale}}$$

Hidrolizės laipsnis reiškiamas vieneto dalimis arba procentais. Jo dydis priklauso nuo druską sudarančios silpnos rūgšties arba silpnos bazės stiprumo, tirpalo koncentracijos ir temperatūros. Kuo silpnesnė druską sudaranti rūgštis arba bazė, tuo didesnis hidrolizės laipsnis. Jei hidrolizės procesas yra grįžtamasis (taip būna dažniausiai), skiedžiant druskos tirpalą, hidrolizės laipsnis didėja. Jis taip pat didėja, tirpalą šildant, kai druska hidrolizuojasi pakopomis. Tirpalą virinant, hidrolizė vyksta iki galo. Jos pusiausvyrai didelės įtakos turi H^+ ir OH^- jonų koncentracijos pasikeitimas tirpale. Hidrolizės pusiausvyrą galima pastumti į dešinę, pvz., sujungti išsiskiriantį šarmą pridendant rūgštį (arba pridėti druskos, kuri hidrolizuodamasi duoda rūgštinę reakciją). Todėl, sumaišius dvi druskas, kurių viena hidrolizuodamasi duoda rūgščią, o kita – šarminę reakciją, abiejų hidrolizė vyksta iki galo.

Kontroliniai klausimai

1. Ką vadiname druskų hidrolize?
2. Kokios druskos nesihihidrolizuoja?
3. Kokia gaunama apytikslė tirpalo pH reikšmė (< 7 ; > 7 ; $= 7$) ir kas susidaro hidrolizuojantis:
 - a) silpnųjų rūgščių ir stipriųjų bazių druskoms,
 - b) silpnųjų bazių ir stipriųjų rūgščių druskoms,
 - c) silpnųjų rūgščių ir silpnųjų bazių druskoms?
4. Ką vadiname hidrolizės laipsniu?
5. Kaip išreiškiamas hidrolizės laipsnis ir nuo ko jis priklauso?

Užduotys

Nustatykite, kurios druskos hidrolizuojasi, parašykite jų hidrolizės molekulinės ir joninės lygtis, nurodykite tirpalo pH reikšmes (< 7 ; > 7 ; $= 7$). Parašykite visas stadijomis vykstančių hidrolizės reakcijų stadijas:

1. $CuCl_2$, K_2CO_3 , $NaCl$.

2. CH_3COOK , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, RbCl .
3. Li_2S , CoCl_2 , K_2SO_4 .
4. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
5. Na_3PO_4 , K_2SO_4 , CuSO_4 .
6. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SeO_3 , NiCl_2 .
7. Na_2SO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
8. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOK , BaCl_2 .
9. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , AlBr_3 .
10. AlCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Li_3PO_4 .
11. ZnJ_2 , CaCl_2 , AlBr_3 .
12. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, LiCl , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
13. BaS , NiCl_2 , Na_2SO_4 .
14. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_2SO_4 , BaCl_2 .
15. $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaJ_2 .
16. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , KCl .
17. ZnCl_2 , KCN , NaNO_3 .
18. FeCl_2 , Li_3PO_4 , KNO_3 .
19. NH_4CN , Na_3PO_4 , LiCl .
20. K_3PO_4 , KBr , AlCl_3 .

12. VANDENS KIETIS

Teorinė dalis

Vandens kietis. Vanduo, susigerdamas į dirvą, tirpina joje esančias druskas. Taip į vandenį patenka vandenį kietinančios tirpios kalcio ir magnio druskos. Kitos ištirpusios vandenyje druskos vandens

neketina. Kalcio ir magnio hidrokarbonatai į vandenį patenka, dūlėjant karbonatinėms uolienoms:



Vandenyje ištirpę $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ir $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ sudaro karbonatinį (laikinąjį) vandens kietį (KK).

Pastovųjį (nekarbonatinį) vandens kietį (PK) sudaro visos kitos ištirpusios kalcio bei magnio druskos: CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2 ir kt. Karbonatinis ir pastovusis vandens kietis sudaro bendrąjį vandens kietį ($\text{BK} = \text{KK} + \text{PK}$). Kalcio ir magnio karbonatai, fosfatai, silikatai labai mažai tirpūs vandenyje, todėl, atliekant paprastus techninius skaičiavimus, į juos neatsižvelgiama.

Vandens kietis išreiškiamas kalcio ir magnio jonų arba jų druskų miliekvivalentų kiekiu, esančiu viename litre vandens (*mekv/L*), arba milimolių kiekiu, esančiu viename litre vandens (*mmol/L*). $1 \text{ mmol} = 2 \text{ mekv}$. Vanduo, kurio kietis mažesnis kaip 4 mekv/L , laikomas minkštu, o kietis $8\text{--}12 \text{ mekv/L}$ – kietu. Buitiniams reikams vartojamo vandens bendrasis kietis turi būti ne didesnis kaip 14 mekv/L . Upių ir ežerų vanduo daug minkštesnis. Minkščiausias yra lietaus vanduo.

Kietas vanduo sudaro nuosėdas – nuoviras garų katiluose, kliudo technologiniams procesams, nes, vandenį pakaitinus per $60\text{--}70^\circ\text{C}$, prasideda hidrokarbonatų skilimas, susidaro mažai tirpūs karbonatai:



Nuosėdas taip pat sudaro $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4 . Nuoviros labai smarkiai sumažina šiluminių įrengimų šilumos laidumą, dėl to gali perkaisti garų katilo sienelės, atsirasti įtrūkių.

Gamtinis vanduo rodo silpnai šarminę reakciją, nes jame gali būti kalcio, magnio, natrio, kalio hidrokarbonatų ir organinių rūgščių druskų, kurios vandenyje hidrolizuoja ir suteikia vandeniui silpnai šarminę reakciją.

Gamtinis vanduo prieš tiekimą į vandentiekį yra specialiai valomas. Smulkios, skendinčios dalelės šalinamos filtruojant per smėlio, žvyro arba kokso sluoksnį. Išvalytas geriamasis vanduo yra dezinfekuojamas naudojant chlorą ir jo junginius, ozoną, ultravioletinius spindulius, ultragarsą, elektrolizės procesą.

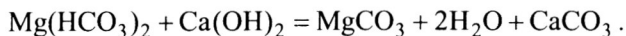
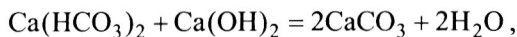
Vandens kietis apskaičiuojamas pagal jame esančių ištirpusių kalcio ir magnio druskų kieki.

Vandens kiekio šalinimas (minkštinimas). Vandens kietis šalinamas trimis metodais: terminiu, cheminiu ir jonitiniu.

Terminiu metodu (virinant) šalinamas tik karbonatinis (laikinas) vandens kietis. Virinant vandenį, kalcio ir magnio hidrokarbonatai skyla, o susidarę karbonatai iškrenta nuosėdomis:

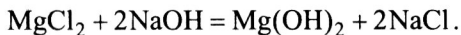
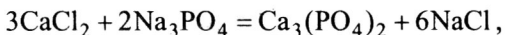
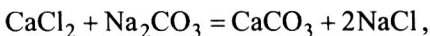


Cheminiu metodu šalinami karbonatinis ir pastovusis vandens kiekiai. Tam naudojamos medžiagos (gesintos kalkės – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, soda – Na_2CO_3 , natrio fosfatas – Na_3PO_4), kurios sudaro netirpius kalcio ir magnio junginius. Gesintos kalkės šalina tik karbonatinį kietį.



Bendrajam vandens kiečiui šalinti naudojami Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NaOH arba $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mišinys su Na_2CO_3 .

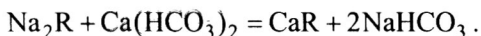
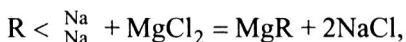
Pvz.:



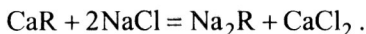
Kitos bendrąjį vandens kietį sudarančios druskos reaguoja analogiškai.

Jonitai – tai kietos, netirpios vandenyje gamtinės arba sintetinės medžiagos, sugebančios pakeisti savo jonus kitais tirpale esančiais jonais. **Jonitai, reaguojantys su katijonais (turintys savo sudėtyje rūgščių grupių), vadinami katijonitais, o reaguojantys su anijonais (turintys bazinių grupių) – anijonitais.** Gali būti natrio ir vandenilio katijonitai.

Natrio katijonitai yra gamtiniai ir sintetiniai aliumosilikatai, kurių sudėtis reiškia $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$. Radikalas $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ žymimas raide R. Sutrumpinta formulė rašoma Na_2R . Leidžiant kietąjį vandenį pro natrio katijonito filtrą, natrio jonai pakeičiami kalcio ir magnio jonais, taip pašalinamas vandens kietis:

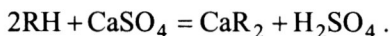


Natrio katijonitas regeneruojamas praplaunant jį 5–10 % natrio chlorido tirpalu:

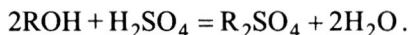
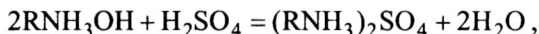


Vandenilio katijonitai yra sulfonintos anglys bei sintetinės dervos, turinčios savo sudėtyje – HSO_3 arba karboksilo – COOH grupes.

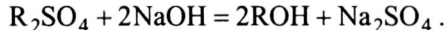
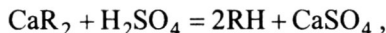
Sulfo- grupės vandenilis dalyvauja pakaitų reakcijoje su metalų jonais. Supaprastinta vandenilio katijonito formulė yra RH:



Reakcijoje susidariusioms rūgštims šalinti naudojami anijonitai. Anijonitus sudaro sintetinės medžiagos, turinčios aktyvią amino- NH_2 grupę. Amino grupė, prijungdama vandenį, sudaro radikalą – NH_3OH , kuris reaguoja su vandenyje esančiomis rūgštimis. Supaprastinta anijonitų formulė yra RNH_3OH arba ROH :



Vandenilio katijonitai regeneruojami, praplaunant juos praskiestu sieros rūgšties tirpalu, o anijonitai – šarmų tirpalu:



P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

200 L vandens yra ištirpę 54,4 g $CaSO_4$ ir 97,2 g $Ca(HCO_3)_2$. Koks šio vandens bendrasis kietis?

Sprendimas

1. Apskaičiuojamas viename litre vandens esantis ištirpusių druskų kiekis miligramais:

$$\frac{54,4 \cdot 1000}{200} = 272 \text{ mg } CaSO_4,$$

$$\frac{97,2 \cdot 1000}{200} = 486 \text{ mg Ca(HCO}_3)_2.$$

2. Apskaičiuojami CaSO_4 ir $\text{Ca(HCO}_3)_2$ miliekvivalentai:

$$1 \text{ mekv CaSO}_4 = \frac{M_{\text{CaSO}_4}}{2} = \frac{136}{2} = 68 \text{ mg},$$

$$1 \text{ mekv Ca(HCO}_3)_2 = \frac{M_{\text{Ca(HCO}_3)_2}}{2} = \frac{162}{2} = 81 \text{ mg}.$$

3. Apskaičiuojamas pastovusis vandens kietis, kurį sudaro CaSO_4 :

$$\text{PK} = \frac{272}{68} = 4 \text{ mekv/L}.$$

4. Apskaičiuojamas karbonatinis vandens kietis, kurį sudaro $\text{Ca(HCO}_3)_2$:

$$\text{KK} = \frac{486}{81} = 6 \text{ mekv/L}.$$

5. Apskaičiuojamas bendrasis vandens kietis:

$$\text{BK} = 4 + 6 = 10 \text{ mekv/l}.$$

2 pavyzdys

Bendrasis vandens kietis yra 9 mekv/L, o pastovusis – 5 mekv/L.

Kiek gramų CaSO_4 ir $\text{Mg(HCO}_3)_2$ yra ištirpę 600 L vandens?

Sprendimas.

1. Apskaičiuojamas karbonatinis vandens kietis:

$$9 - 5 = 4 \text{ mekv/L.}$$

2. Apskaičiuojami CaSO_4 ir $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ miliekvivalentai:

$$1 \text{ mekv } \text{CaSO}_4 = \frac{M_{\text{CaSO}_4}}{2} = \frac{136}{2} = 68 \text{ mg,}$$

$$1 \text{ mekv } \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = \frac{M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{2} = \frac{146}{2} = 73 \text{ mg.}$$

3. Apskaičiuojami CaSO_4 ir $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ kiekiai, esantys 600 L vandens:

$$68 \cdot 5 \cdot 600 = 204000 \text{ mg} = 204 \text{ g, } \text{CaSO}_4,$$

$$73 \cdot 4 \cdot 600 = 175200 \text{ mg} = 175,2 \text{ g, } \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2.$$

3 pavyzdys

Bendrasis vandens kietis yra 8 mekv/L. Kiek gramų sodos reikia 3000 L šio vandens kiečiui pašalinti?

Sprendimas

1. Apskaičiuojamas sodos miliekvivalentas:

$$1 \text{ mekv } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106}{2} = 53 \text{ mg.}$$

2. Apskaičiuojamas sodos kiekis, reikalingas 3000 L vandens kiečiui pašalinti:

$$53 \cdot 8 \cdot 3000 = 1272000 \text{ mg} = 1272 \text{ g.}$$

4 pavyzdys

Karbonatinis vandens kietis yra 6 mekv/L. Kiek gramų $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reikia 1 m³ šio vandens kiečiui pašalinti?

Sprendimas

1. Apskaičiuojamas ištirpusių druskų miliekvivalentų skaičius 1 m³ vandens (1 m³ = 1000 L):

$$6 \cdot 1000 = 6000 \text{ mekv.}$$

2. Apskaičiuojamas Ca(OH)₂ miliekvivalentas:

$$1 \text{ mekv Ca(OH)}_2 = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ mg.}$$

3. Apskaičiuojamas Ca(OH)₂ kiekis, reikalingas 1 m³ vandens kiečiui pašalinti:

$$37 \cdot 6000 = 222000 \text{ mg} = 222 \text{ g.}$$

5 pavyzdys

Kiek gramų Na₃PO₄ reikia paimti, kad būtų suminkštinti 200 m³ H₂O, kurio kietis lygus 8 mekv/L?

Sprendimas

Apskaičiuojame Na₃PO₄ miliekvivalentą (mekv.):

$$\text{mekv}_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{164}{3} = 54,67 \text{ mg.}$$

Apskaičiuojame vandeniui suminkštinti reikalingą Na₃PO₄ masę pagal formulę:

$$m = \text{mekv}_{\text{Na}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (litrais)} \cdot \text{BK},$$

$$m = 54,67 \cdot 200000 \cdot 8 = 87472000 \text{ mg} = 87472 \text{ g.}$$

6 pavyzdys

100 L vandens yra 50 g CaCl_2 ir 50 g MgSO_4 . Apskaičiuokite bendrąjį vandens kietį.

Sprendimas

Apskaičiuojame CaCl_2 ir MgSO_4 miliekvivalentus:

$$\text{mekv}_{\text{CaCl}_2} = \frac{M_{\text{CaCl}_2}}{2} = \frac{111}{2} = 55,5 \text{ mg},$$

$$\text{mekv}_{\text{MgSO}_4} = \frac{M_{\text{MgSO}_4}}{2} = \frac{120}{2} = 60 \text{ mg}.$$

Apskaičiuojame vandens kietį (VK), kurį vandeniui suteikia CaCl_2 ir MgSO_4 :

$$\text{VK}_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mekv}_{\text{CaCl}_2}} = \frac{50 \cdot 1000}{100 \cdot 55,5} = 9,01 \text{ mekv/L},$$

$$\text{VK}_{\text{MgSO}_4} = \frac{m_{\text{MgSO}_4} \cdot 1000}{100 \cdot \text{mekv}_{\text{MgSO}_4}} = \frac{50 \cdot 1000}{100 \cdot 60} = 8,33 \text{ mekv/L}.$$

Bendrąjį vandens kietį (BK) randame, sudėję nuo CaCl_2 ir MgSO_4 kiekio priklausančius vandens kietumus:

$$\text{BK} = \text{VK}_{\text{CaCl}_2} + \text{VK}_{\text{MgSO}_4} = 9,01 + 8,33 = 17,34 \text{ mekv/L}.$$

Kontroliniai klausimai

1. Kaip skirstomas vandens kietis?
2. Kokios druskos sudaro karbonatinį kietį?
3. Kokios druskos sudaro pastovųjį kietį?
4. Kokiais vienetais išreiškiamas vandens kietis?

5. Kaip apskaičiuojami druskų miliekvivalentai?
6. Kaip apskaičiuojamas vandens kietis, žinant vandenyje ištirpusių druskų svorį?
7. Kaip apskaičiuojamas ištirpusių druskų svoris, žinant vandens kietį?
8. Kokie metodai naudojami vandeniui minkštinti?
9. Kokios cheminės reakcijos vyksta, minkštinant vandenį terminiu ir cheminiu metodais?
10. Kokia yra jonitų cheminė sudėtis?
11. Kokia yra natrio katijonito cheminė sudėtis?
12. Kokios reakcijos vyksta, minkštinant vandenį natrio katijonitu?
13. Kokius jonus sujungia natrio katijonitai?
14. Kokia cheminė reakcija vyksta, regeneruojant natrio katijonitą?
15. Kokia yra vandenilio katijonito cheminė sudėtis?
16. Kokios reakcijos vyksta, minkštinant vandenį vandenilio katijonitu?
17. Kokius jonus pakeičia vandenilio katijonitas?
18. Kokios reakcijos vyksta, regeneruojant vandenilio katijonitą?
19. Kokia anijonitų cheminė sudėtis?
20. Kokia reakcija susidaro vykstant anijonito ir rūgšties sąveikai?
21. Kaip apskaičiuojamas cheminių medžiagų kiekis, reikalingas vandens kiečiui pašalinti?

Uždaviniai

1. Kiečiui pašalinti į 50 L vandens įdėta 10 g Na_2CO_3 . Apskaičiuoti šio vandens kietį. Ats.: 3,77 mekv/L.
2. 500 L vandens yra 150 g MgCl_2 . Kiek gramų NaOH reikės sunaudoti, kad šis vanduo būtų suminkštintas? Ats.: 126,2 g.
3. 5 L vandens yra 210 mg Mg^{2+} jonų ir 560 mg Ca^{2+} jonų. Apskaičiuoti šio vandens kietį. Ats.: 10 mekv/L.
4. Karbonatinis vandens kietis lygus 9,5 mekv/L. Kiek gramų Ca(OH)_2 reikės sunaudoti, kad būtų suminkštinti 2 m³ šio vandens? Ats.: 703 g.

5. Vandens kietis, kurį sudaro MgSO_4 , lygus 12 mekv/L. Kiek šios druskos yra 200 L vandens? Ats.: 144 g.
6. 10 L vandens yra ištirpę 0,5 g CaCl_2 , 0,8 g MgCl_2 ir 1,0 g NaCl . Apskaičiuoti šio vandens kietį. Ats.: 2,58 mekv/L.
7. Kiek gramų Na_3PO_4 reikia įdėti į 300 L vandens, kurio kietis lygus 7 mekv/L, kad jis būtų pusiau suminkštintas? Ats.: 57,44 g.
8. Gamtinis vanduo turi vien karbonatinį kietį. 200 mL šio vandens titruoti sunaudota 16 mL 0,1 N HCl tirpalo. Apskaičiuoti vandens karbonatinį kietį. Ats.: 8 mekv/L.
9. Vandens kietis lygus 9 mekv/L. Į 100 L šio vandens papildomai įdėta 60 g MgSO_4 . Kam lygus šio vandens kietis? Ats.: 19 mekv/L.
10. Į 200 L vandens įdėta 20 g Ca(OH)_2 . Keliais mekv/L sumažėjo šio vandens karbonatinis kietis? Ats.: 2,7 mekv/L.
11. 550 mL vandens titruoti sunaudota 59,2 mL 0,1 N trilono B tirpalo. Apskaičiuoti šio vandens kietį. Ats.: 10,76 mekv/L.
12. 200 mL vandens titruoti sunaudota 15 mL 0,1 N HCl tirpalo (karbonatinis kietis). Kiek gramų Ca(OH)_2 reikės paimti, kad būtų suminkštinta 50 L šio vandens? Ats.: 13,875 g.
13. Į 200 L vandens, kurio kietis 8 mekv/L įpilta 50 L vandens, jo kietis – 10 mekv/L. Kam lygus sumaišyto vandens kietis? Kiek gramų Na_3PO_4 reikės sunaudoti, kad šis vanduo būtų suminkštintas? Ats.: 8,4 mekv/L; 114,8 g.
14. Karbonatinis vandens kietis lygus 5 mekv/L, o pastovusis – 3,5 mekv/L. Kiek gramų Ca(OH)_2 reikės sunaudoti, kad būtų suminkštinta 10 L šio vandens? Ats.: 1,85 g.
15. Į 20 L vandens, kuriame yra 7 g CaCl_2 , įpilta 50 L vandens, turinčio 14 g MgSO_4 . Apskaičiuokite vandens mišinio bendrąjį kietį. Ats.: 5,13 mekv/L.

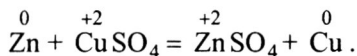
16. Karbonatinis vandens kietis lygus 7 mekv/L , o pastovusis – $4,5 \text{ mekv/L}$. Kiek gramų Ca(OH)_2 reikės paimti, kad būtų suminkštinta 100 L šio vandens? Ats.: $25,9 \text{ g}$.
17. $0,2 \text{ m}^3$ vandens yra 25 g CaCl_2 ir $50 \text{ g Ca(HCO}_3)_2$. Apskaičiuoti šio vandens kietį. Ats.: $5,34 \text{ mekv/L}$.
18. 100 mL vandens titruoti sunaudota 7 mL $0,1 \text{ N}$ HCl tirpalo ir $5,5 \text{ mL}$ $0,1 \text{ N}$ trilono B tirpalo. Kiek gramų Na_3PO_4 reikės paimti, kad būtų suminkštinti 2 m^3 šio vandens? Ats.: $601,33 \text{ g}$.
19. Į 100 L vandens, turinčio 100 g MgSO_4 , įpilta 50 L vandens, turinčio $20,5 \text{ g KNO}_3$. Apskaičiuoti šio vandens kietį. Ats.: $11,1 \text{ mekv/L}$.
20. $0,1 \text{ m}^3$ vandens (kietis – 7 mekv/L) sumaišyta su 1 m^3 vandens (kietis – 2 mekv/L). Kam lygus vandens mišinio kietis? Kiek gramų sodos reikės, kad šis mišinys būtų suminkštintas? Ats.: $2,45 \text{ mekv/L}$; $142,83 \text{ g}$.

13. OKSIDACIJOS-REDUKCIJOS REAKCIJOS

Teorinė dalis

Oksidacijos laipsnis

Cheminės reakcijos, kurioms vykstant pakinta vieno arba kelių reaguojančių elementų oksidacijos laipsnis, vadinamos oksidacijos-redukcijos reakcijomis. Pvz.:



Oksidacijos laipsnis gali turėti teigiamas, neigiamas ir lygias nuliui reikšmes. Teigiamas oksidacijos laipsnis rodo, kiek atomas atidavė arba kiek nuo jo nutolo elektronų, neigiamas – prijungtų arba tik pritrauktų elektronų skaičių. Oksidacijos laipsnis žymimas skaitmeniu su „+“ ar „–“ ženklu prieš jį. Neutraliame junginyje visų atomų oksidacijos

laipsnių suma lygi nuliui. Todėl, žinant vienų atomų oksidacijos laipsnį, galima apskaičiuoti kitų laipsnį. Skaičiuojant reikia laikytis šių taisyklių:

- 1) *laisvųjų elementų ir vieninių medžiagų elementų oksidacijos laipsnis lygus nuliui, pvz.:*

Mn oksidacijos laipsnis = 0,

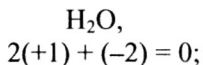
H₂ oksidacijos laipsnis = 0;

- 2) *junginiuose pastovų oksidacijos laipsnį turi:*

I A grupės metalai, pvz.: K, Na, ... (+1),

II A grupės metalai, taip pat cinkas ir kadmis (+2);

- 3) *dvinariuose junginiuose halogenidų oksidacijos laipsnis lygus -1 (NaCl, CaCl₂ ...);*
4) *vandenilio oksidacijos laipsnis beveik visuose junginiuose yra +1, išskyrus metalų hidridus (NaH, KH, CaH₂), kuriuose jis lygus -1;*
5) *deguonies oksidacijos laipsnis junginiuose lygus -2 (CaO, H₂O, Na₂O), išskyrus peroksidus (H₂O₂, Na₂O₂, BaO₂), kuriuose jis lygus -1. Kita išimtis – deguonies fluoridas OF₂, kuriame deguonies oksidacijos laipsnis +2;*
6) *jonų oksidacijos laipsniai sutampa su jonų krūviais. Pvz., Ca²⁺ jono oksidacijos laipsnis +2, o S²⁻ jono oksidacijos laipsnis lygus -2;*
7) *junginyje visų atomų oksidacijos laipsnių suma lygi nuliui. Pvz.:*



- 8) *dvinariuose junginiuose visada galima apskaičiuoti vieno elemento oksidacijos laipsnį, jeigu žinome kito elemento oksidacijos laipsnį. Pvz., mes žinome, kad TiCl₄ keturių chloro atomų bendras oksidacijos laipsnis lygus -4, taigi Ti oksidacijos laipsnis bus +4;*

- 9) *trinariuose deguoniniuose junginiuose oksidacijos laipsniai skaičiuojami sumuojant atomų teigiamus oksidacijos laipsnius su neigiamais oksidacijos laipsniais. Visų atomų oksidacijos laipsnių suma lygi nuliui. Pvz.:*

$$\begin{aligned} & \text{KMnO}_4, \\ & +1+7+4(-2)=0; \\ & \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \\ & 2(+1)+2(+6)+7(-2)=0. \end{aligned}$$

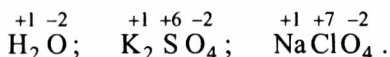
Svarbu greitai apskaičiuoti oksidacijos laipsnį. Pabandykite apskaičiuoti pabrauktų elementų oksidacijos laipsnius, pasitikrinkite rezultatus.

- | | | | |
|------------------------------|------------------------------|--|---|
| 1. <u>Be</u> Cl ₂ | 6. <u>NO</u> | 11. Na ₂ <u>SO</u> ₃ | 16. H ₂ <u>O</u> ₂ |
| 2. Ag <u>Br</u> | 7. <u>Au</u> Cl ₃ | 12. H <u>N</u> O ₃ | 17. H ₂ <u>Sn</u> O ₃ |
| 3. <u>S</u> O ₃ | 8. <u>UF</u> ₆ | 13. Ba <u>Cr</u> O ₄ | 18. Ca <u>Se</u> O ₄ |
| 4. H <u>I</u> | 9. H ₂ <u>Se</u> | 14. K ₂ <u>Pt</u> Cl ₆ | 19. <u>Ni</u> SO ₄ |
| 5. <u>N</u> H ₃ | 10. H <u>Cl</u> O | 15. <u>NH</u> ₄ Cl | 20. (NH ₄) ₂ <u>Te</u> |

Atsakymai:

- | | | | |
|-------|--------|--------|--------|
| 1. +2 | 6. +2 | 11. +4 | 16. -1 |
| 2. -1 | 7. +3 | 12. +5 | 17. +4 |
| 3. +6 | 8. +6 | 13. +6 | 18. +6 |
| 4. -1 | 9. -2 | 14. +4 | 19. +2 |
| 5. -3 | 10. +1 | 15. -3 | 20. -2 |

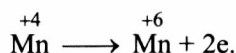
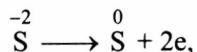
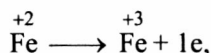
Oksidacijos laipsnis junginio formulėje rašomas virš elemento simbolio. Skaitmuo rodo elemento vieno atomo oksidacijos laipsnį. Pvz.:



Oksidacija-redukcija

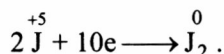
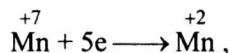
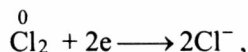
Procesas, kurio metu atomas arba jonas atiduoda (netenka) elektronų, vadinamas oksidacija, o patys atomai arba jonai – reduktoriais.

Vykstant oksidacijai, oksidacijos laipsnis didėja.



Procesas, kurio metu atomai arba jonai prijungia (pritraukia) elektronus, vadinamas redukcija, o patys atomai arba jonai – oksidatoriais.

Vykstant redukcijai, oksidacijos laipsnis mažėja.



Elektronų atidavimas (oksidacija).



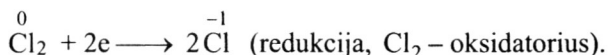
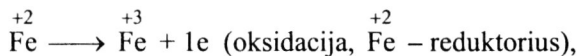
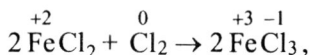
-3 -2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5



Elektronų prijungimas (redukcija).

Oksidacija – elektronų atidavimas, o atiduoda elektronus reduktorius.

Redukcija – elektronų prijungimas, o prijungia elektronus oksidatorius.



Oksidacijos-redukcijos reakcijų lygčių sudarymas ir lyginimas

Oksidacija ir redukcija vyksta kartu. Reakcijoje oksidatoriaus prijungtų elektronų skaičius visada turi būti lygus reduktoriaus atiduotų elektronų skaičiui. Tuo remiantis, skaičiuojami oksidacijos-redukcijos reakcijų koeficientai. Skaičiuojama dviem būdais: 1) **elektroniniu**, taikomu reakcijoms, vykstančioms sausose medžiagose, dujose bei elektrolitų tirpaluose; 2) **joniniu-elektroniniu** – tik elektrolitų tirpaluose vykstančioms reakcijoms.

Elektroninis būdas

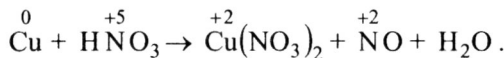
Šiuo būdu skaičiuojant koeficientus, laikomasi tokios darbo tvarkos:

1. Surašomos reaguojančios medžiagos bei reakcijos produktai. Apskaičiuojami oksidacijos laipsniai ir nustatoma, kurių atomų bei jonų keičiasi oksidacijos laipsnis.
2. Rašomos oksidacijos ir redukcijos procesų dalinės elektroninės lygtys. Abi lygtys padauginamos iš tokių mažiausių daugiklių, kad atiduotų elektronų skaičius būtų lygus prijungtų elektronų skaičiui. Prie medžiagų, keitusių oksidacijos laipsnius, parašomi atitinkami koeficientai.

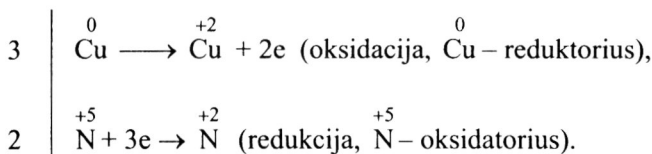
3. Rašomi koeficientai prie kitų elementų, suvienodinant jų skaičių prieš reakciją ir po reakcijos, priešpaskutiniu paliekant vandenilį, o paskutiniu – deguonį.
4. Pasitiksliname, ar gerai apskaičiavome koeficientus. Suskaičiuojame deguonies atomų skaičius prieš reakciją ir po reakcijos. Jei tie skaičiai vienodi, vadinasi, reakcija išlyginta teisingai.

1 pavyzdys

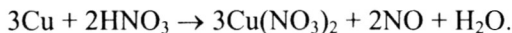
1. Parašoma oksidacijos-redukcijos reakcijos schema, randama, kurie atomai ar jonai keičia oksidacijos laipsnį:



2. Parašomos dalinės oksidacijos ir redukcijos procesų lygtys:



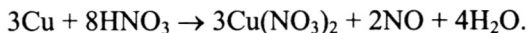
Kadangi pritrauktų ir atiduotų elektronų skaičius turi būti lygus, tai dviem ir trims ieškome bendro mažiausio kartotinio, kuris šiuo atveju yra šeši. Pirmosios dalinės lygties papildomas daugiklis yra trys, o antrosios – du. Padauginus dalines lygtis iš papildomų daugiklių, gaunami oksidacijoje-redukcijoje dalyvaujančių medžiagų kiekiai.



3. Pagal gautus skaičiavimo duomenis patikrinami visų kitų medžiagų koeficientai, priešpaskutinį tikriname vandenilį, o paskutinį – deguonį.

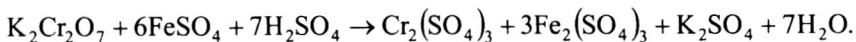
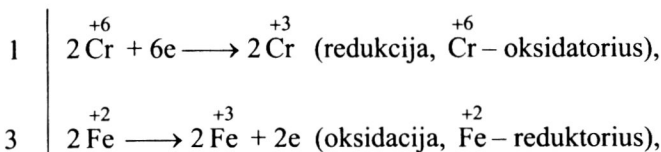
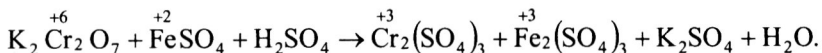
Šioje reakcijoje dviejų azoto rūgšties molekulių reikia variui oksiduoti ir dar šešių – trims molekulėms $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sudaryti. Taigi iš viso reikia aštuonių azoto rūgšties molekulių. Apskaičiuojamas

vandenilio kiekis, o po to – deguonies. Galutinai apskaičiuoti koeficientai bus:

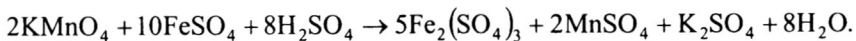
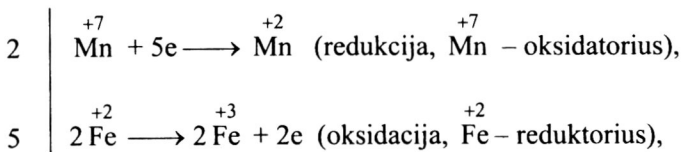
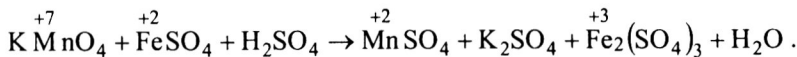


4. Suskaičiuojame deguonies atomų skaičių prieš reakciją ($8 \cdot 3 = 24$) ir po reakcijos ($3 \cdot 6 + 2 + 4 = 24$). Jie lygūs, vadinasi, reakcija išlyginta teisingai.

2 pavyzdys



3 pavyzdys



Elektroninis-joninis, arba dalinių lygčių, metodas

Oksidacijos-redukcijos reakcijose dvi dalinės reakcijos – oksidacijos dalinė reakcija ir redukcijos dalinė reakcija vyksta vienu metu. Oksidacijos dalinėse reakcijose elektronai atiduodami, o redukcijos dalinėse reakcijose – pritraukiami. Elektronus atiduoda reduktoriai, o pritraukia oksidatoriai.

Abiejose dalinėse reakcijose rašomi tik jonai, dalyvaujantys oksidacijos ar redukcijos procesuose. Silpnosios rūgštys ar sunkiai tirpūs junginiai rašomi molekuline forma.

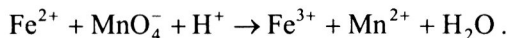
Oksidacijos-redukcijos lygtis lyginama keliais etapais:

- sudaroma ir išlyginama oksidacijos dalinė lygtis;
- sudaroma ir išlyginama redukcijos dalinė lygtis;
- kiekvienai daliai lygčiai parenkamas daugiklis, kad abiejose dalinėse lygtyse būtų vienodai elektronų;
- sudedamos abi dalinės lygtys, suprastinami elektronai ir pasikartojančios vienodos dalelės.

Tiek lyginimo etapų užtenka išlyginti reakcijas, vykstančias rūgščioje terpėje. Norint išlyginti reakcijas, vykstančias šarminėje terpėje, reikės papildomų etapų.

Oksidacijos-redukcijos reakcijų, vykstančių parūgštintame tirpale, lygčių lyginimas

Vyksta reakcija:

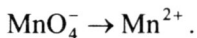


Šiai reakcijai lyginti taikome aukščiau išvardintus etapus:

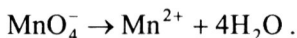
1. Sudaroma ir lyginama oksidacijos dalinė lygtis:



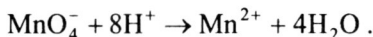
2. Sudaroma ir lyginama redukcijos dalinė lygtis:



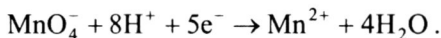
Lyginamas deguonis, pridedant H_2O . Prieš deguonies lyginimą reikia patikrinti, ar kitų elementų atomai išlyginti:



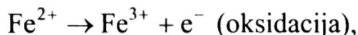
Lyginamas vandenilis, pridedant H^+ :



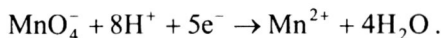
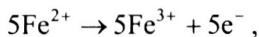
Lyginami krūviai, pridedant elektronus:



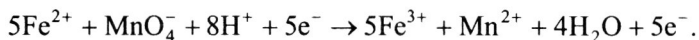
3. Kiekvienai daliai lygčiai parenkamas daugiklis:



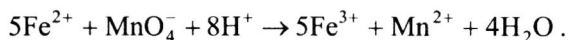
Kadangi pritrauktų ir atiduotų elektronų skaičiai turi būti lygūs, tai oksidacijos reakciją reikia padauginti iš 5, redukcijos – iš 1.



4. Sudarome oksidacijos-redukcijos lygtį sudėdami dalines lygtis:



Prastiname elektronus:

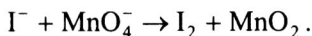


5. Duota oksidacijos-redukcijos lygtis išlyginta. Tuo atveju, jei galutinės lygties abiejose pusėse yra pasikartojančių jonų ar junginių, juos reikia suprastinti.
6. Patikriname, ar lygtis teisingai išlyginta. Suskaičiuojame kiekvieno elemento atomų skaičių ir bendrąjį elektros krūvį dešiniojoje ir kairiojoje lygties pusėje.

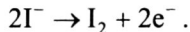
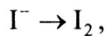
Oksidacijos-redukcijos reakcijų, vykstančių šarminėje terpėje, lygčių lyginimas

Norint išlyginti šarminėje terpėje vykstančių reakcijų lygtis, reikia dar papildomų etapų. Tokiose reakcijose dalyvauja H_2O molekulės ir OH^- jonai. Kadangi abi šios dalelės savo sudėtyje turi H ir O atomų, išlyginti pradinę scheminę lygtį yra sunkiau. Vienas paprasčiausių būdų – visada lyginti dalines lygtis taip, tarsi jos vyktų rūgščioje terpėje, o kai oksidacijos-redukcijos dalinėse lygtyse elektros krūviai bus išlyginti, reikės „sunaikinti“ H^+ jonus. Tai galima padaryti prie abiejų dalinės lygties pusių pridėjus tiek OH^- jonų, kiek toje dalinėje lygtyje yra H^+ jonų. Tada vienoje lygties pusėje H^+ ir OH^- jonų bus po lygiai ir juos galima bus sujungti į H_2O molekules. Abiejose lygties pusėse suprastinę besikartojančias vandens molekules, gausime oksidacijos-redukcijos reakcijos, vykstančios šarminėje terpėje, dalines lygtis. Toliau dalinės lygtys sudedamos.

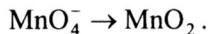
Vyksta reakcija:



1. Sudaroma ir lyginama oksidacijos dalinė lygtis:



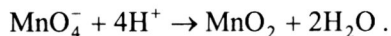
2. Sudaroma ir lyginama redukcijos dalinė lygtis:



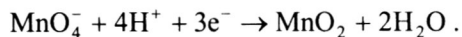
Lyginamas deguonis:



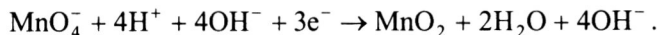
Lyginamas vandenilis:



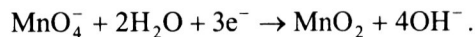
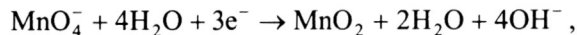
Lyginami krūviai:



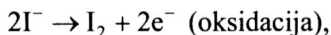
Pridedami OH^- jonai:



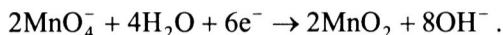
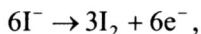
H^+ ir OH^- jonai sujungiami į molekules, o H_2O molekulės suprastinamos:



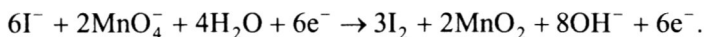
3. Kiekvienai daliai lygčiai parenkamas daugiklis:



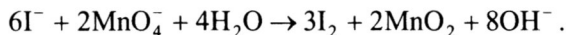
Oksidacijos dalinė lygtis dauginama iš 3, o redukcijos dalinė lygtis – iš 2:



4. Sudarome oksidacijos-redukcijos lygtį sudėdami dalines lygtis:



Prastiname elektronus:



5. Oksidacijos-redukcijos lygtis išlyginta.
6. Patikriname, ar lygtis teisingai išlyginta. Suskaičiuojame kiekvieno elemento atomų skaičių ir bendrąjį elektros krūvį dešiniojoje ir kairiojoje lygties pusėse.

Užduotys

Elektroniniu metodu išlyginkite oksidacijos-redukcijos reakcijas:

1. $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$.
2. $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.
4. $\text{FeSO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.

5. $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
6. $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
7. $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
8. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
9. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
10. $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
11. $\text{MnCl}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaBr} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$
12. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
13. $\text{MnO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}.$
14. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{KCl} + \text{HCl}.$
15. $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
16. $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4.$
17. $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$
18. $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_2.$
19. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}.$
20. $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

14. ELEKTRODŲ POTENCIALAI IR GALVANINIAI ELEMENTAI

Teorinė dalis

Pamerkus metalą į vandenį arba į elektrolito tirpalą vandenyje, tarp metalo ir vandens arba elektrolito tirpalo vandenyje susidaro potencialo šuolis, vadinamas **elektrodo potencialu** (φ). Elektrodų potencialai priklauso nuo daugelio veiksnių (metalo prigimties, tirpalo koncentracijos, temperatūros ir kt.). Absoliuti elektrodo potencialo

reikšmė neišmatuojama, dėl to nustatomi tam tikromis sąlygomis palyginamieji elektrodų potencialai.

Metalo standartinis elektrodo potencialas (φ^0) yra potencialas, atsirandantis pamerkus metalą į jo druskos 25 °C temperatūros tirpalą, kuriame metalo jonų koncentracija yra vienas molis litre (1 mol/L). Šis potencialas išmatuojamas, naudojant **standartinį vandenilio elektrodą**. Standartinio vandenilio elektrodo potencialo (φ_{2H^+/H_2}^0) reikšmė 25 °C temperatūroje lygi nuliui.

Surašius metalus į eilę pagal didėjančius standartinius elektrodų potencialus (φ^0), gaunama metalų įtampų eilė (pateikta lentelėje 140 p.).

Kuo neigiamesnis metalo standartinis elektrodo potencialas, tuo lengviau metalas oksiduojasi, t. y. tuo stipresnės jo redukcinės savybės.

Įvairių koncentracijų praskiestuose metalų druskų tirpaluose elektrodo potencialas ($\varphi_{Me^{n+}/Me}$) apskaičiuojamas pagal **Nernsto lygtį**:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}},$$

$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ – metalo standartinis elektrodo potencialas, V,

n – metalo jono krūvis,

$C_{Me^{n+}}$ – metalo jonų koncentracija druskos tirpale (mol/L).

Apskaičiuojama taip:

$$C_{Me^{n+}} = C_M \cdot \alpha \cdot n_j,$$

C_M – druskos tirpalo molinė koncentracija,

α – druskos disociacijos laipsnis šiame tirpale (praskiestuose druskų tirpaluose jis imamas lygus vienetui),

n_j – metalo jonų skaičius, gaunamas disocijuojant vienai druskos molekulei).

1 lentelė. Metalų įtampų eilė ir standartiniai elektrodų potencialai

Elektrodas	φ^0, V [Me ⁿ⁺] = 1 mol/L	Elektrodas	φ^0, V [Me ⁿ⁺] = 1 mol/L
Li ⁺ /Li	-3,04	Cd ²⁺ /Cd	-0,40
Rb ⁺ /Rb	-2,92	Co ²⁺ /Co	-0,27
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Ni ²⁺ /Ni	-0,24
K ⁺ /K	-2,92	Mo ³⁺ /Mo	-0,20
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Na ⁺ /Na	-2,71	2H ⁺ /H ₂	0,00
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Ge ²⁺ /Ge	+0,01
Be ²⁺ /Be	-1,85	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Al ³⁺ /Al	-1,66	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ti ²⁺ /Ti	-1,63	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Pt ²⁺ /Pt	+1,24
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

Metalo jonų koncentracija tirpale dar gali būti rašoma ir taip: [Meⁿ⁺].

Metalų elektrodų potencialai matuojami, sudarius **galvaninį elementą**.

Galvaninis elementas susideda iš dviejų elektrodų (puselemenčių). Elektroda (puselementi) sudaro metalas, įmerktas į savo druskos tirpalą (elektrolitą). Pvz., švino plokštelė švino nitrato tirpale, cinko plokštelė cinko nitrato tirpale. Sujungus tirpalus vamzdeliu, užpildytu elektrolito tirpalu (jeigu elektrolitai supilti į atskirus indus) arba akyta pertvara (tada elektrolitai supilami į vieną indą, kurio vidaus ertmė akyta pertvara perskirta į dvi dalis), o metalų plokštelės – laidu, gaunamas galvaninis elementas.

Galvaniniame elemente **anodu** yra neigiamesnį potencialą turintis elektrodas. Anodas tirpsta (oksiduojasi), šis procesas vadinamas anodiniu. Teigiamesnį potencialą turintis elektrodas, ant kurio teigiami metalo jonai netenka krūvio (redukuojasi), vadinamas **katodu**. Katodo paviršiuje vykstantis redukcijos procesas vadinamas katodiniu procesu.

Tarp katodo ir anodo susidaro potencialų skirtumas. Kai srovės stiprumas galvaniniame elemente lygus nuliui, šis potencialų skirtumas, vadinamas galvaninio elemento elektrovaros jėga E , apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$E = \varphi_{\text{oksidatoriaus}} - \varphi_{\text{reduktoriaus}},$$

$\varphi_{\text{oksidatoriaus}}$ – oksidatoriaus (katodo) potencialas, V ,

$\varphi_{\text{reduktoriaus}}$ – reduktoriaus (anodo) potencialas, V .

Oksidatoriaus (katodo) potencialą pažymėjus φ_{katodo} , o reduktoriaus (anodo) potencialą – φ_{anodo} , galvaninio elemento elektrovaros jėgos apskaičiavimo lygtis bus:

$$E = \varphi_{\text{katodo}} - \varphi_{\text{anodo}}.$$

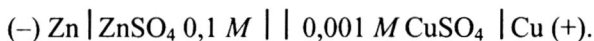
Galvaninis elementas veikia tik tada, kai jo elektrovaros jėga yra teigiamas dydis.

Galvaniniuose elementuose cheminė oksidacijos-redukcijos reakcijos energija paverčiama elektros energija.

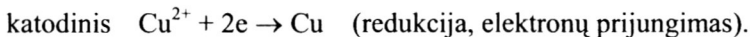
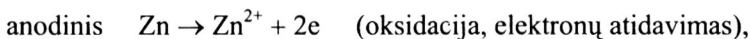
To paties metalo dvi plokšteles pamerkus į šio metalo druskos skirtingų koncentracijų tirpalus, plokšteles sujungus laidu, o tirpalus – elektrolitu užpildytu vamzdeliu arba atskyrus akyla pertvara, gaunamas **koncentracinis galvaninis elementas**. Šiame galvaniniame elemente katodas bus plokštelė, pamerkta į didesnės koncentracijos druskos tirpalą, o anodas – plokštelė, pamerkta į mažesnės koncentracijos druskos tirpalą. Šio galvaninio elemento elektrodų potencialai ir elektrovaros jėga apskaičiuojami pagal pateiktas lygtis.

Galvaninio elemento sudarymas ir elektrovaros jėgos apskaičiavimas

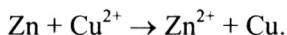
Į vieną dalį indo, kurio vidaus ertmė perskirta akyta pertvara į dvi dalis, įpylus 0,1 M cinko sulfato tirpalo ir į jį pamerkus cinko plokštelę (elektrodą), o į antrąją dalį įpylus 0,001 M vario sulfato tirpalo ir į jį pamerkus vario plokštelę (elektrodą), plokšteles sujungus laidu, gaunamas galvaninis elementas. Cinko sulfato ir vario sulfato tirpalai gali būti supilti ir į atskirus indus, tik tai tada galvaniniam elementui sudaryti reikia tirpalus sujungti elektrolitu užpildytu vamzdeliu. Standartinių elektrodų potencialų lentelėje pateikti cinko ir vario standartiniai elektrodų potencialai rodo, kad šiame galvaniniame elemente anodas yra cinkas, o katodas – varis, kadangi cinko standartinis elektrodo potencialas ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$) yra neigiamesnis negu vario ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$). Rašant galvaninio elemento schemą, galvaninio elemento anodas (neigiamasis elektrodas) rašomas kairėje pusėje, katodas (teigiamasis elektrodas) rašomas dešinėje pusėje; vienas vertikalus brūkšnelis nurodo ribą tarp metalo ir tirpalo, o du brūkšneliai – ribą tarp dviejų tirpalų (akytą pertvarą arba elektrolitu užpildytą vamzdelį, jungiantį tirpalus). Taigi sudaryto cinko ir vario galvaninio elemento **schema** sutrumpintai rašoma:



Vyksta procesai:



Oksidacijos-redukcijos reakcija, kuri vyksta veikiant šiam galvaniniam elementui, gaunama sudėjus anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis, yra tokia:



Šio galvaninio elemento elektrovaros jėga:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}.$$

Elektrodų potencialus skaičiuosime pagal Nernsto lygtį. Skaičiuodami metalų jonų koncentracijas cinko sulfato ir vario sulfato tirpaluose, šių elektrolitų disociacijos laipsnius α laikysime lygus vienetams, kadangi tai yra praskiestų stiprių elektrolitų tirpalai. Zn^{2+} jonų skaičius (n_j), gaunamas disocijuojant vienai ZnSO_4 molekulei ($\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), yra lygus vienam ($n_j = 1$). Cu^{2+} jonų skaičius (n_j), susidaręs disocijuojant vienai CuSO_4 molekulei ($\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), taip pat yra lygus vienam ($n_j = 1$).

Zn^{2+} jonų koncentracija ($C_{\text{Zn}^{2+}}$, mol/L) 0,1 M ZnSO_4 tirpale:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1 \cdot 1 \cdot 1 = 0,1 \text{ mol/L}.$$

Cu^{2+} jonų koncentracija ($C_{\text{Cu}^{2+}}$, mol/L) 0,001 M CuSO_4 tirpale:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,001 \cdot 1 \cdot 1 = 0,001 \text{ mol/L}.$$

Cinko jono krūvis (n) lygus 2, vario jono krūvis (n) taip pat lygus 2.

Elektrodų potencialus ir galvaninio elemento elektrovaros jėgą skaičiuosime taip:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Cu}^{2+}},$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = +0,2515 \text{ V},$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}},$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,7895 \text{ V},$$

$$E = +0,2515 - (-0,7895) = 1,041 \text{ V}.$$

P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

Mangano plokštelę pamerkus į mangano druskos tirpalą, mangano elektrodo potencialas lygus – 1,2095 V. Apskaičiuokite mangano jonų koncentraciją *mol/L* mangano druskos tirpale.

Sprendimas

Šis uždavinys sprendžiamas pagal Nernsto lygtį:

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = \varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Mn}^{2+}},$$

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ V}; \quad n = 2,$$

$$-1,2095 = -1,18 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Mn}^{2+}},$$

$$\lg C_{\text{Mn}^{2+}} = -1,0,$$

$$C_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/L}.$$

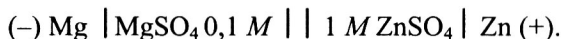
2 pavyzdys

Parašykite schemą galvaninio elemento, sudaryto iš cinko ir magnio plokštelių, pamerkų į šių metalų druskų atitinkamai 1 *mol/L* ir

0,1 mol/L koncentracijos tirpalus. Kuris metalas bus anodas, kuris – katodas? Parašykite šiame galvaniniame elemente vykstančius oksidacijos ir redukcijos procesus, apskaičiuokite jo elektrovaros jėgą.

Sprendimas

Galvaninio elemento schema:

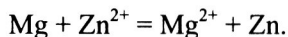


Pasirinkome MgSO_4 ir ZnSO_4 druskas, nes jos yra tirpios vandenyje. Magnis yra anodas, kadangi, kaip matyti iš standartinių elektrodų potencialų lentelės, jo standartinis elektrodo potencialas ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37 \text{ V}$) yra neigiamesnis negu cinko ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$). Magnio paviršiuje vyksta oksidacijos procesas. Cinkas yra katodas, jo paviršiuje vyksta redukcijos procesas. Galvaninio elemento anodinis ir katodinis procesai:

anodinis procesas $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$ (oksidacija, elektronų atidavimas),

katodinis procesas $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$ (redukcija, elektronų prijungimas).

Oksidacijos-redukcijos reakcija, vykstanti veikiant galvaniniam elementui, gaunama sudėjus anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis:



Galvaninio elemento elektrovaros jėga (E) apskaičiuojama, iš oksidatoriaus (katodo) potencialo atėmus reduktoriaus (anodo) potencialą:

$$E = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}.$$

Elektrodų potencialus skaičiuosime pagal Nernsto lygtį.

Magnio jonų koncentracija ($C_{Mg^{2+}}$) 0,1 M $MgSO_4$ tirpale yra 0,1 mol/L, kadangi šio tirpalo disociacijos laipsnis α lygus vienetui ir, disocijuojant vienai magnio sulfato molekulei ($MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$), gaunamas vienas jonas Mg^{2+} ($n_j = 1$). Magnio jono krūvis (n) lygus 2. Magnio elektrodo potencialas:

$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg} = \varphi_{Mg^{2+}/Mg}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Mg^{2+}} = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -2,40 \text{ V}.$$

Analogiškai skaičiuojame Zn^{2+} jonų koncentraciją ($C_{Zn^{2+}}$) 1 M $ZnSO_4$ tirpale ir gauname, kad ji lygi 1 mol/L. Metalo elektrodo potencialas jo druskos tirpale, kuriame metalo jonų koncentracija lygi 1 mol/L, yra lygus šio metalo standartiniam elektrodo potencialui:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ V}.$$

Tuo nesunku įsitikinti, įrašius $C_{Zn^{2+}}$ reikšmę (1 mol/L) į Nernsto lygtį cinko elektrodo potencialui skaičiuoti:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Zn^{2+}}.$$

Cinko jono krūvis (n) lygus 2.

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 1.$$

Kadangi $\lg 1 = 0$, dešinėsios lygties pusės antrasis narys yra lygus nuliui. Todėl šiuo atveju $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ V}$.

Galvaninio elemento elektrovaros jėga:

$$E = -0,76 - (-2,40) = 1,64 \text{ V.}$$

Kontroliniai klausimai

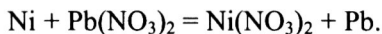
1. Kas yra elektrodo potencialas?
2. Kas yra standartinis elektrodo potencialas?
3. Kaip apskaičiuojamas metalo elektrodo potencialas?
4. Kaip sudarytas galvaninis elementas?
5. Kaip nustatyti, kuris elektrodas galvaniniame elemente bus katodas ir kuris – anodas?
6. Kas yra koncentracinis galvaninis elementas?
7. Koks procesas (oksidacijos ar redukcijos) vyksta galvaniniame elemente katodo paviršiuje ir koks – anodo paviršiuje?
8. Kaip apskaičiuojama galvaninio elemento elektros jėga?

Užduotys

1. Sudarykite galvaninį elementą, kuriame Fe bus anodu, ir pateikite jo schemą. Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis, apskaičiuokite geležies elektrodo potencialą, jeigu Fe^{2+} koncentracija tirpale yra $0,01 \text{ mol/L}$. Ats.: $-0,499 \text{ V}$.
2. Vario-kadmio galvaniniame elemente metalų jonų koncentracijos tirpaluose: $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \text{ mol/L}$, o $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$. Parašykite galvaninio elemento schemą ir apskaičiuokite jo elektros jėgą. Ats.: $0,681 \text{ V}$.
3. Parašykite schemą galvaninio elemento, sudaryto iš cinko ir geležies plokštelių, pamerkų į jų druskų $0,1 \text{ M}$ tirpalus. Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis, apskaičiuokite elektros jėgą. Ats.: $0,32 \text{ V}$.
4. Kokį galvaninį elementą vadiname koncentraciniu? Parašykite schemą koncentracinio galvaninio elemento, kurį sudaro sidabro elektrodai, pamerkti: vienas į $0,01 \text{ mol/L}$, kitas į $0,1 \text{ mol/L}$ koncentracijos AgNO_3 tirpalus. Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis. Apskaičiuokite galvaninio elemento

elektrovaros jėgą. Ats.: 0,059 V.

5. Apskaičiuokite mangano elektrodo potencialą mangano druskos tirpale, kuriame Mn^{2+} jonų koncentracija yra 0,001 mol/L.
Ats.: -1,269 V.
6. Apskaičiuokite potencialą geležies elektrodo, pamerkto į FeCl_2 tirpalą, kurio 0,5 litro yra 0,06295 g FeCl_2 . Ats.: -0,529 V.
7. Galvaninio elemento, sudaryto iš nikelio elektrodo, pamerkto į nikelio druskos tirpalą, kuriame Ni^{2+} koncentracija yra 10^{-4} mol/L, ir sidabro elektrodo, pamerkto į sidabro druskos tirpalą, elektrovaros jėga yra lygi 1,100 V. Apskaičiuokite Ag^+ koncentraciją sidabro druskos tirpale ir parašykite anodinio bei katodinio procesų elektronines lygtis. Ats.: 0,1 mol/L.
8. Parašykite schemą galvaninio elemento, sudaryto iš magnio ir vario plokštelių, pamerktų į jų druskų 0,1 M tirpalus. Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis, apskaičiuokite elektrovaros jėgą. Ats.: 2,71 V.
9. Geležies ir sidabro plokštelės sujungtos laidu išorėje ir pamerktos į sieros rūgšties tirpalą. Parašykite šio galvaninio elemento schemą bei elektrodinių procesų elektronines lygtis.
10. Apskaičiuokite potencialą geležies elektrodo, pamerkto į 151,9 g/L FeSO_4 tirpalą, ir aliuminio elektrodo, pamerkto į 133,5 g/L AlCl_3 tirpalą. Parašykite elektronines reakcijų lygtis anodinio ir katodinio procesų, kurie vyks sudarius iš šių elektrodų galvaninį elementą, apskaičiuokite galvaninio elemento elektrovaros jėgą. Ats.: 1,22 V.
11. Iš metalų Cu, Mg, Al parinkite katodą galvaniniam elementui su Ni. Parašykite šio galvaninio elemento schemą, anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis, apskaičiuokite elektrovaros jėgą, kai metalai pamerkti į 0,01 M jų druskų tirpalus.
Ats.: 0,580 V.
12. Parašykite schemą galvaninio elemento, kuriam veikiant, vyksta oksidacijos-redukcijos reakcija:



Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis. Apskaičiuokite elektrovaros jėgą, kai $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001 \text{ mol/L}$. Ats.: 0,051 V.

13. Sudarykite galvaninį elementą, kuriame geležis yra katodas. Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis, apskaičiuokite geležies elektrodo potencialą, kai Fe^{2+} koncentracija tirpale 0,001 mol/L. Ats.: -0,529 V.
14. Sudarykite galvaninį elementą, kuriame sidabras yra katodas. Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis, apskaičiuokite sidabro elektrodo potencialą, kai Ag^+ jonų koncentracija tirpale 1,079 g/L. Ats.: 0,682 V.
15. Apskaičiuokite elektrovaros jėgą galvaninio elemento, sudaryto iš vario elektrodo, pamerkto į 0,1 M vario chlorido tirpalą, ir cinko elektrodo, pamerkto į 0,0001 M cinko chlorido tirpalą. Parašykite anodinio ir katodinio procesų elektronines lygtis. Ats.: 1,189 V.
16. Apskaičiuokite Zn^{2+} koncentraciją (mol/L) cinko druskos tirpale, kuriai esant, cinko elektrodo potencialas šiame tirpale būtų -0,878 V. Ats.: 10^{-4} mol/L .
17. Parašykite schemą galvaninio elemento, sudaryto iš nikelio ir vario plokštelių, pamerktų atitinkamai į $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tirpalus, kurių kiekvieno koncentracija yra 0,01 M. Parašykite elektronines lygtis anodinio bei katodinio procesų, kurie vyks, veikiant šiam galvaniniam elementui, ir apskaičiuokite elektrovaros jėgą. Ats.: 0,580 V.
18. Kobaltas pamerktas į CoCl_2 tirpalą, kurio viename litre yra 0,1289 g CoCl_2 . Apskaičiuokite šio elektrodo potencialą. Ats.: -0,359 V.
19. Sudarykite galvaninį elementą, kuriame alavas yra katodas. Parašykite šio galvaninio elemento schemą ir anodinio bei katodinio procesų elektronines lygtis. Apskaičiuokite alavo

elektrodo potencialą, kai Sn^{2+} koncentracija tirpale 1,187 g/L.
Ats.: -0,199 V.

20. Kuris iš metalų Cu, Ag ar Mg bus anodas galvaniniame elemente, kurio katodas yra Ni, pamerkas į 0,0001 M NiSO_4 tirpalą? Apskaičiuokite Ni elektrodo potencialą ir parašykite anodinio bei katodinio procesų elektronines lygtis. Ats.: -0,358 V.

15. ELEKTROLIZĖ

Teorinė dalis

Oksidacijos-redukcijos procesas, vykstantis ant elektrodų, leidžiant per elektrolito tirpalą arba lydalą nuolatinę elektros srovę, vadinamas **elektrolize**. Elektrolizė naudojama metalų dangoms gauti, metalų paviršiui poliruoti bei oksiduoti, taip pat vandeniliui, chlorui, deguoniui ir kitoms medžiagoms gauti.

Elektrodas, sujungtas su teigiamuoju elektros srovės šaltinio poliumi, yra **anodas**. Leidžiant elektros srovę, jo paviršiuje vyksta oksidacijos (elektronų atidavimo) procesas. Elektrodas, sujungtas su neigiamuoju elektros srovės šaltinio poliumi, yra **katodas**. Leidžiant elektros srovę, jo paviršiuje vyksta redukcijos (elektronų prijungimo) procesas.

Procesai anodo paviršiuje

Elektrolizėje gali būti naudojami tirpieji arba netirpieji anodai.

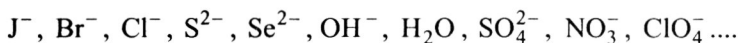
Tirpieji anodai dažniausiai gaminami iš metalo, kuris elektrolizės metu nusodinamas ant katodo. Pvz., jeigu elektrolizės metu ant katodo išskiriamas varis, tirpusis anodas gaminamas iš vario. Elektrolizės metu anodo metalas tirpsta (oksiduojasi) ir jo jonai pereina į tirpalą:



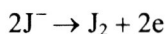
Dėl to, kad anodo metalas elektrolizės proceso metu tirpsta, elektrolitas nuolat papildomas šio metalo jonais, tad jų koncentracija elektrolizės

metu tirpale išlieka pastovi. Galima ilgai vykdyti elektrolizę, nekoreguojant elektrolito. Tirpiaisiais anodais gali būti visi metalai, išskyrus platiną, auksą. Kaip tirpieji anodai gali būti naudojami ir metalų lydiniai, išskyrus elektrolizės metu nesioksiduojančius lydinius. Elektrolizės proceso metu pirmiausia oksiduojasi lydinį sudarantys neigiamesnę elektrodo potencialą turintys metalai.

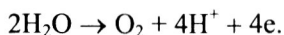
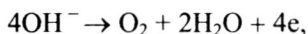
Netirpieji anodai gaminami iš aukso, platinos, elektrolizės proceso metu nesioksiduojančių metalų lydinių, grafito. Naudojant netirpiuosius anodus, elektrolizės metu metalo, kuris išskiriamas ant katodo, jonų koncentracija tirpale mažėja. Ją reikia papildyti, pridėdant atitinkamo elektrolito. Netirpiojo anodo paviršiuje vyksta tikrai elektronų perdavimas. Todėl netirpiojo anodo paviršiuje vyksta elektrolite esančių anijonų arba vandens molekulių oksidacija (išsikrovimas). Pagal gebą oksiduotis anijonai ir vanduo išsidėsto tokia tvarka:



Šioje eilėje **iš kairės į dešinę** anijonų geba oksiduotis **mažėja**, todėl pirmiausia anodo paviršiuje oksiduojasi (išsikrauna) nedeguoninių rūgščių anijonai:



Vandens molekulių geba oksiduotis yra mažesnė negu OH^- jonų, tačiau didesnė negu deguoninių rūgščių anijonų. Deguoninių rūgščių anijonai anodo paviršiuje neišsikrauna, nes lengviau vyksta OH^- jonų (šarminiame elektrolite) arba vandens molekulių (rūgščiame bei neutraliame elektrolite) oksidacija:

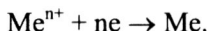


Procesai katodo paviršiuje

Katodo paviršiuje lengviausiai redukuojasi katijonai tų metalų, kurių standartinis elektrodo potencialas yra teigiamiausias. Jeigu elektrolitai yra metalų druskų vandeniniai tirpalai, tai ant katodo taip pat gali vykti vandenilio jonų bei vandens redukcija.

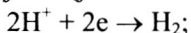
Metalų druskų **vandeninių tirpalų** elektrolizėje **katodinio proceso** atvejai gali būti trys:

1. Metalų, kurių standartinis elektrodo potencialas didesnis už vandenilio (t. y. didesnis už $0,00\text{ V}$), jonai vandeninių tirpalų elektrolizės metu redukuojasi katodo paviršiuje, ant katodo skiriasi tik metalas:

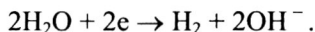


2. Labai aktyvių metalų, kurių standartinis elektrodo potencialas yra neigiamesnis už $-1,2\text{ V}$, jonai vandeninių tirpalų elektrolizės metu ant katodo nesiredukuoja. Šiuo atveju priklausomai nuo to, ar elektrolitas yra rūgštus, šarminis, ar neutralus, redukuojasi:

vandenilio jonai (jei elektrolitas yra rūgštus)



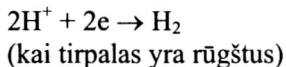
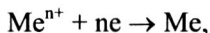
vandens molekulės (jei elektrolitas yra neutralus ar šarminis)



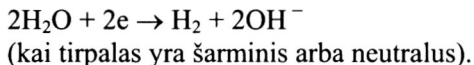
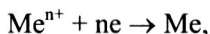
Todėl labai aktyvių metalų iš vandeninių tirpalų negalima išskirti ant katodo. Elektrolizuojant labai aktyvių metalų druskų vandeninius tirpalus, ant katodo skiriasi vandenilis.

3. Metalų, kurių standartinis elektrodo potencialas yra neigiamesnis už $0,00\text{ V}$, bet teigiamesnis už $-1,2\text{ V}$, (pradedant manganu), jonai dėl vandenilio viršįtampio, atsirandančio ant jų paviršiaus, vandeninių tirpalų elektrolizės metu redukuojasi (išsikrauna) ant katodo. Tačiau kartu su

metalo jonais priklausomai nuo to, ar tirpalas yra rūgštus, šarminis, ar neutralus, ant katodo išsikrauna dar ir vandenilio jonai arba vandens molekulės. Taigi šiuo atveju ant katodo kartu su metalu skiriasi ir vandenilis. Vyksta procesai:



arba



Elektrolizuojant **sulydytas** (bevandenės) druskas, ant katodo redukuojasi tik metalų jonai. Iš druskų lydalų ant katodo galima išskirti net ir pačius aktyviausius metalus (pvz., natrij, magnij, aliuminį).

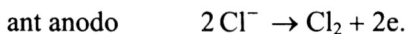
P a v y z d ž i a i

1 pavyzdys

CuCl_2 tirpalo elektrolizės metu, kai naudojamas tirpusis Cu anodas, vyksta procesai:

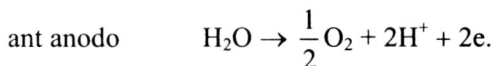


Kai naudojamas netirpusis anodas, vyksta procesai:



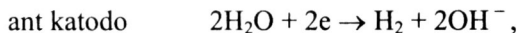
2 pavyzdys

Elektrolizuojant CuSO_4 tirpalą, kai naudojamas tirpusis Cu anodas, ant elektrodų vyksta tie patys procesai, kaip ir CuCl_2 tirpalo elektrolizės metu su tirpiuoju Cu anodu. Kai CuSO_4 tirpalo elektrolizei naudojamas netirpusis anodas, vyksta procesai:



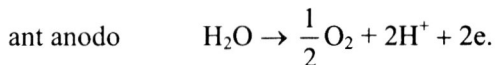
3 pavyzdys

Elektrolizuojant KCl tirpalą (anodas netirpusis), vyksta procesai:



4 pavyzdys

Elektrolizuojant K_2SO_4 tirpalą (anodas netirpusis), vyksta procesai:



Užrašytieji procesai rodo, kad šiuo atveju vyksta vandens skaidymas.

5 pavyzdys

Elektrolizuojant natrio chlorido lydalą (anodas netirpusis), vyksta procesai:

ant katodo $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na},$

ant anodo $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e.$

Elektrolizės dėsniai

Pirmasis elektrolizės dėsnis: vykstant elektrolizei, ant elektrodų išsiskyrusios arba elektrocheminės reakcijos metu susidariusios medžiagos masė yra tiesiog proporcinga pro tirpalą pratekėjusios elektros kiekiui:

$$m = k \cdot Q,$$

$$Q = I \cdot t,$$

m – išsiskyrusios ant elektrodų arba elektrolite susidariusios medžiagos masė, g ,

k – elektrocheminio ekvivalento masė gramais ampersekundei ($g/A \cdot s$),

Q – elektros kiekis kulonais arba ampersekundėmis, C arba $A \cdot s$,

I – srovės stipris, A ,

t – laikas, s .

Elektrocheminio ekvivalento masė – tai, pro tirpalą pratekėjus 1 kulonui elektros, ant elektrodų išsiskyrusios arba elektrolite susidariusios medžiagos masė:

$$k = \frac{E}{96500}, g/A \cdot s,$$

E – ant elektrodų išsiskyrusios arba elektrolite susidariusios medžiagos cheminio ekvivalento masė, g/mol ,

96500 C – Faradėjaus skaičius (1 faradėjus).

Pirmojo elektrolizės dėsnio matematinė išraiška:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500}, g.$$

Tais atvejais, kai reikia apskaičiuoti elektrolizės metu išsiskyrusios medžiagos ne masę, bet tūrį (kai išsiskiria dujos), skaičiavimuose vietoje medžiagos ekvivalento masės (E) gramais rašome jos ekvivalentinį tūrį (V_E) litrais:

$$V = \frac{V_E \cdot I \cdot t}{96500}, L.$$

Antrasis elektrolizės dėsnis: praleidus pro tirpalą vienodą elektros kiekį, elektrodų paviršiuje išsiskyrusių arba tirpale susidariusių medžiagų masės yra tiesiog proporcingos jų ekvivalentų masėms.

Iš elektrolizės dėsnių matyti, kad medžiagos vieno ekvivalento masei ant elektrodo išskirti arba susidaryti elektrolizės proceso metu sunaudojama 96500 kulonų elektros.

Srovinė išeiga

Medžiagos masė, praktiškai išsiskyrusi ant elektrodo, dažniausiai yra mažesnė už teoriškai apskaičiuotąją (pagal pirmąjį elektrolizės dėsnį), nes elektrolizės metu greta pagrindinių procesų vyksta ir šalutiniai. Pvz., kartu su metalu skiriasi vandenilis, išsiskiriant vien tik metalui, atsiranda srovės nuostoliai. Elektros srovės dalis, tenkanti konkrečiam elektrodiniam procesui, vadinama srovine išeiga. Medžiagos srovinė išeiga η (%) apskaičiuojama pagal formulę:

$$\eta = \frac{m_{pr}}{m} \cdot 100 \%,$$

η – medžiagos srovinė išeiga, %,

m_{pr} – praktiškai ant elektrodo išsiskyrusios medžiagos masė, g,

m – teoriškai pagal pirmąjį elektrolizės dėsnį apskaičiuotoji ant elektrodo išsiskyrusios medžiagos masė, g.

Dažniausiai reikia skaičiuoti ant katodo išsiskyrusios pagrindinės medžiagos – metalo – srovinę išėigą, gaunamą elektrolizuojant metalo druskų vandeninius tirpalus. Jeigu uždavinio sąlygoje nieko nekalbama apie metalo srovinę išėigą, tai sprendžiant uždavinį imama, kad ji yra lygi 100 %, t. y. $m_{pr} = m$.

Kai elektrolizės metu pagrindinė išskiriamoji medžiaga yra dujinė, skaičiuojame dujinės medžiagos srovinę išėigą. Kas rašyta apie elektrolizės metu išsiskyrusio metalo srovinės išėigos skaičiavimą, taikoma ir skaičiuojant dujų srovinę išėigą:

$$\eta = \frac{V_{pr}}{V} \cdot 100 \%,$$

V_{pr} – praktiškai išsiskyręs dujų tūris, L ,

V – teoriškai pagal pirmąjį elektrolizės dėsnį apskaičiuotas dujų tūris, L .

Šiuo, kaip ir metalo išskyrimo atveju, jeigu uždavinio sąlygoje nieko nekalbama apie dujų srovinę išėigą, tai, sprendžiant uždavinį, imama, kad ji lygi 100 %, t. y. $V_{pr} = V$.

6 pavyzdys

Vario danga gauta elektrolizuojant CuSO_4 tirpalą 2 valandas 5 A srove. Apskaičiuokite vario dangos masę gramais, jeigu žinoma, kad šios elektrolizės metu metalo srovinė išėiga buvo 96 %. Parašykite procesus, vykstančius ant katodo ir anodo (anodas netirpusis).

Sprendimas

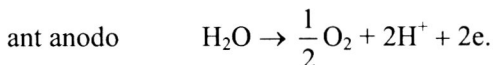
Irašę į pirmojo elektrolizės dėsnio formulę reikšmes (vario ekvivalentinė masė $E = 63,546 : 2 = 31,77 \text{ g/mol}$; $I = 5 \text{ A}$; $t = 2 \cdot 60 \cdot 60 = 7200 \text{ s}$) ir atlikę skaičiavimus, gauname teoriškai apskaičiuotąją vario dangos masę:

$$m = \frac{31,77 \cdot 5 \cdot 7200}{96500} = 11,85 \text{ g}.$$

Šią vario dangos masę padauginę iš 0,96 (kadangi metalo srovinė išeiga yra 96 %), gauname praktiškai nusodintos vario dangos masę:

$$m_{pr} = 11,85 \cdot 0,96 = 11,38 \text{ g.}$$

Elektrolizės metu vyko šie procesai:

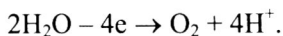


7 pavyzdys

Kiek litrų deguonies išsiskirs standartinėmis sąlygomis Na_2SO_4 tirpalo elektrolizės metu, praleidus 2 A srovę 30 min?

Sprendimas

Deguonis išsiskirs ant anodo:



Įrašę į pirmojo elektrolizės dėsniu formulę reikšmes (ekvivalentinis tūris V_E standartinėmis sąlygomis yra $22,4 : 4 = 5,6 \text{ L}$; $I = 2 \text{ A}$; $t = 1800 \text{ s}$) ir atlikę skaičiavimus, gauname teoriškai apskaičiuotąjį išsiskyrusio deguonies tūrį:

$$V = \frac{V_E \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{5,6 \cdot 2 \cdot 30 \cdot 60}{96500} = 0,209 \text{ L.}$$

Uždavinio sąlygoje nieko nepasakyta apie deguonies srovinę išeigą, todėl imsime, kad praktiškai ant anodo išsiskyręs deguonies tūris $V_{pr} = V = 0,209 \text{ L}.$

8 pavyzdys

Koks KOH kiekis susidarys, praleidus per KCl tirpalą elektros srovės kiekį, lygų 9650 kulonų?

Sprendimas

Elektrolizuojant KCl tirpalą, vyksta šie procesai:



Tirpale susidaro KOH.

Praleidus per tirpalą 96500 kulonų, susidaro 1 ekvivalentas medžiagos. Praleidus per tirpalą 9650 kulonų, susidarys 0,1 ekvivalentas medžiagos. KOH ekvivalento masė yra 56,1 g/mol. KOH susidarys $56,1 \cdot 0,1 = 5,61$ g.

9 pavyzdys

Elektrolizuojant metalo chlorido tirpalą, sunaudota 38597,6 C elektros, ant katodo nusodinta 9,628 g metalo. Metalų srovinė išeiga 82 %. Apskaičiuokite metalo cheminio ekvivalento masę.

Sprendimas

Metalo cheminio ekvivalento masę apskaičiuosime pagal pirmąjį elektrolizės dėsni:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500}, \text{ g.}$$

Skaičiuojant pagal šią formulę, galima naudotis tik teoriškai apskaičiuotąja metalo mase (m) gramais. Todėl pirmiausia apskaičiuosime šią masę:

$$m = 9,628 : 0,82 = 11,74 \text{ g.}$$

Gautąją masę m (11,74 g), taip pat uždavinio sąlygoje nurodytąjį elektros kiekį $I \cdot t$ (38597,6 C) įrašę į pirmojo elektrolizės dėsnio formulę, apskaičiuojame metalo ekvivalento masę:

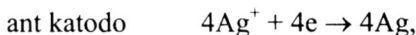
$$E = \frac{11,74 \cdot 96500}{38597,6} = 29,35 \text{ g/mol.}$$

10 pavyzdys

Sidabro nitrato tirpalas elektrolizuotas 6 h 5 A stiprumo elektros srove (anodas netirpus). Kiek išsiskyrė sidabro ant katodo ir koks dujų tūris (standartinėmis sąlygomis) susidarė prie netirpiojo anodo?

Sprendimas

Sidabro nitrato tirpalo elektrolizės metu vyko šie procesai:



Kadangi uždavinio sąlygoje nieko nekalbama apie medžiagų srovinę išeigą, imame, kad $m_{pr} = m$, $V_{pr} = V$.

Ant elektrodų išsiskyrusių medžiagų kiekius skaičiuosime pagal pirmąjį elektrolizės dėsnį.

Sidabro ekvivalento masė yra 107,868 g/mol. Ant katodo išsiskyrusio sidabro masė:

$$m = \frac{107,868 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 120,72 \text{ g.}$$

Deguonies ekvivalentinis tūris (standartinėmis sąlygomis) yra 5,6 L. Prie anodo išsiskyrusio deguonies tūris:

$$V = \frac{5,6 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 6,27 \text{ L.}$$

Kontroliniai klausimai

1. Kas yra elektrolizė?
2. Kokia tvarka elektrolizės metu katodo paviršiuje redukuojasi tirpale kartu esantys įvairių metalų jonai?
3. Kokių metalų negalima elektrolizės būdu išskirti iš vandeninių tirpalų?
4. Kokie procesai vyksta, elektrolizuojant vandeninius metalų druskų tirpalus, ant katodo:
 - a) kai elektrolizuojamas metalo, turinčio mažesnę negu manganio standartinį elektrodo potencialą, druskos vandeninis tirpalas,
 - b) kai elektrolizuojamas metalo, kurio standartinis elektrodo potencialas yra didesnis negu aliuminio, bet mažesnis negu vandenilio, druskos vandeninis tirpalas,
 - c) kai elektrolizuojamas metalo, turinčio didesnę negu vandenilio standartinį elektrodo potencialą, druskos vandeninis tirpalas?
5. Kokie anodai vadinami:
 - a) tirpiaisiais,
 - b) netirpiaisiais?
6. Kokie procesai vyksta:
 - a) ant tirpiojo anodo,
 - b) ant netirpiojo anodo, kai elektrolizuojama nedeguoninės rūgšties druska, kai elektrolizuojama deguoninės rūgšties druska?
7. Kokia eilės tvarka iš tirpalo išsikrauna anijonai?
8. Kokie procesai vyksta ant elektrodo, elektrolizuojant suldytas druskas?
9. Kaip formuluojami elektrolizės dėsniai?
10. Kaip apskaičiuojami:
 - a) elektrolizės procese ant elektrodo išsiskyręs arba elektrolito tirpale susidaręs medžiagos kiekis,
 - b) cheminis ir elektrocheminis ekvivalentai,
 - c) elektrolizės trukmė,
 - d) elektrolizei reikalingas srovės stipris,
 - e) medžiagos srovinė išeiga?

Užduotys

1. Parašykite, kokie procesai vyksta ant katodo ir netirpiojo anodo, elektrolizuojant MnSO_4 tirpalą. Kiek Mn išsiskirs ant katodo, praleidus per MnSO_4 tirpalą 1,5 A elektros srovę 2 h, kai mangano srovinė išeiga yra 60 %? Ats.: 1,84 g.
2. Parašykite, kokie procesai vyksta ant katodo ir netirpiojo anodo, elektrolizuojant AgNO_3 tirpalą. Apskaičiuokite, kiek sidabro išsiskirs ant katodo, praleidus per AgNO_3 tirpalą 0,3 A srovę 2,5 h. Ats.: 3,02 g.
3. Leidžiant 2,5 A elektros srovę per CuSO_4 tirpalą, per 15 min išsiskyrė 0,72 g vario. Apskaičiuokite vario srovinę išeigą. Parašykite ant elektrodų vykstančių procesų lygtis (anodas netirpusis). Ats.: 97,3 %.
4. Elektrolizuojant metalo druskos tirpalą 1,8 A elektros srove, per 3 h ant katodo išsiskyrė 3,5 g šio metalo. Apskaičiuokite jo ekvivalento masę. Ats.: 17,37 g/mol.
5. Leidžiant 100 A elektros srovę per CuSO_4 tirpalą, per 2 h išsiskyrė 224 g vario. Apskaičiuokite vario srovinę išeigą. Parašykite, kokie procesai vyksta šios elektrolizės metu (anodas netirpusis). Ats.: 94,5 %.
6. Parašykite, kokie procesai vyksta ant katodo ir anodo, leidžiant elektros srovę: a) per lydytą CaCl_2 ; b) per CaCl_2 vandeninį tirpalą. (anodas netirpusis).
7. Praleidus per geležies chlorido tirpalą 39,95 A srovę 1 h, ant katodo išsiskyrė 33,29 g geležies. Elektrolizėje naudotas netirpusis anodas. Geležies srovinė išeiga 80 %. Parašykite, kokie procesai vyksta ant katodo ir anodo, apskaičiuokite geležies ekvivalento masę. Ats.: 27,92 g/mol.
8. Leidžiant 12 A elektros srovę per metalo sulfato tirpalą 45 min, ant katodo išsiskyrė 9,0 g metalo. Jo srovinė išeiga 82 %. Anodas

netirpusis. Apskaičiuokite metalo ekvivalento masę ir parašykite ant anodo vykusį procesą. Ats.: 32,7 g/mol.

9. K_2SO_4 tirpalas 6 h elektrolizuotas 10 A srove. Parašykite ant elektrodų vykusią procesų lygtis. Koks dujų tūris (standartinėmis sąlygomis) išsiskyrė ant katodo ir anodo? Ats.: 25,07 L; 12,53 L.
10. Elektrolizuojant $ZnSO_4$ tirpalą, per 5 h išsiskyrė 6 L deguonies (standartinėmis sąlygomis anodas netirpusis). Parašykite ant elektrodų vykusią procesų lygtis ir apskaičiuokite srovės stiprį. Ats.: 5,74 A.
11. Tirpale yra Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} katijonų ir NO_3^- anijonų. Kurie iš katijonų visai neišsiskirs ant katodo? Kokia eilės tvarka kiti katijonai išsiskirs ant katodo? Kiek litrų deguonies išsiskirs (standartinėmis sąlygomis) ant anodo, praleidus per šį tirpalą 2 A srovę 3 h? Ats.: 1,25 L.
12. Elektrolizuojant $Cu(NO_3)_2$ tirpalą (naudotas tirpusis vario anodas), anodo masė sumažėjo 5,4 g. Apskaičiuokite pratekėjusios srovės kiekį ir parašykite ant elektrodų vykusią procesų lygtis. Ats.: 16402,3 C.
13. Parašykite, kokie KJ tirpalo elektrolizės procesai vyksta ant grafito elektrodų. Po kiek gramų medžiagų išsiskyrė ant katodo ir anodo, leidžiant 20 A elektros srovę 2 h? Ats.: 1,504 g; 189,36 g.
14. Vario sulfatas, naudojant tirpųjį vario anodą, 10 h elektrolizuotas 5 A elektros srove. Parašykite vykusią procesų lygtis ir apskaičiuokite anodo masės sumažėjimą šios elektrolizės metu. Ats.: 59,26 g.
15. Kokie procesai vyksta, leidžiant srovę per lydytą $MgCl_2$ druską? Apskaičiuokite kiekius (gramais) medžiagų, kurios išsiskirs ant katodo ir anodo, praleidus 3 A elektros srovę 2 h. Ats.: 0,23 g; 7,95 g.
16. Elektrolizuojami $FeCl_3$ ir $FeCl_2$ tirpalai. Apskaičiuokite, kiek geležies išsiskirs ant katodo atskirai kiekvieno iš šių tirpalų elektrolizės metu, praleidus 5 A elektros srovę 4 h. Parašykite

katodinį ir anodinį procesus, kurie vyksta elektrolizuojant kiekvieną iš šių tirpalų (abiem atvejais anodas netirpusis).
Ats.: 20,83 g; 13,89 g.

17. Elektrolizuojant AgNO_3 tirpalą, ant anodo išsiskyrė 300 mL dujų (standartinėmis sąlygomis). Parašykite vykusius procesus ir apskaičiuokite ant katodo išsiskyrusio metalo masę. Ats.: 5,78 g.
18. Parašykite KCl ir NaOH lydalų elektrolizės procesus. Kiek litrų (standartinėmis sąlygomis) dujų išsiskirs ant anodo kiekvieno iš šių lydalų elektrolizės metu, praleidus 2 A elektros srovę 4 h? Ats.: 3,34 L; 1,67 L.
19. Parašykite elektrolizės procesus, vykstančius ant elektrodų, leidžiant elektros srovę per KOH tirpalą. Koks elektros srovės stipris, jei per 2 h ant anodo standartinėmis sąlygomis išsiskyrė 12 g dujų. Kiek litrų dujų (standartinėmis sąlygomis) išsiskyrė ant katodo? Ats.: 20,1 A; 16,8 L.
20. Parašykite lygtis elektrolizės procesų, vykstančių ant elektrodų, leidžiant elektros srovę per Na_2SO_4 tirpalą. Apskaičiuokite ant anodo išsiskyrusią medžiagos masę, jei ant katodo išsiskyrė 2,8 L dujų. Ats.: 2 g.

16. ELEKTROCHEMINĖ KOROZIJA

Teorinė dalis

Elektrocheminė korozija yra metalų irimas elektrai laidžioje aplinkoje, kai susidaro galvaninės poros, vadinamos koroziniais galvaniniais elementais. Elektrocheminė korozija vyksta tokioje elektrai laidžioje aplinkoje (terpėje): elektrolitų tirpaluose, atmosferoje, dirvoje, vandenyje.

Korozines galvanines poras gali sudaryti: kontaktuojantys du skirtingi metalai; skirtingų metalų smulkūs kristalai metalų lydiniuose; metalai ir jų priemaišos techniškuose metaluose. Korozinės galvaninės poros taip pat susidaro, kai tą patį metalą veikia nevienodos sąlygos. Pavyzdžiui, kai dalis metalo yra ore, dalis žemėje ir pan.

Koroziniame galvaniniame elemente anodas liečiasi su katodu. Iš dviejų kontaktuojančių metalų **anodu** tampa tas, kurio elektrodo potencialas duotoje terpėje yra neigiamesnis.

Metalų elektrodų potencialai ne savo druskų tirpaluose pateikti lentelėje.

2 lentelė. Kai kurių metalų elektrodų potencialai voltais įvairiose terpėse

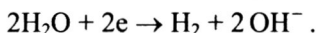
Elektrodas	Neutralioji terpė	Rūgščioji terpė	Šarminė terpė
Mg^{2+}/Mg	-1,40	-1,57	-1,14
Al^{3+}/Al	-0,57	-0,50	-1,39
Mn^{2+}/Mn	-1,00	-0,88	-0,72
Zn^{2+}/Zn	-0,78	-0,84	-1,13
Cr^{3+}/Cr	-0,08	+0,05	-0,20
W^{3+}/W	-0,02	+0,23	-0,33
Fe^{2+}/Fe	-0,34 iki -0,50	-0,32	-0,10
Cd^{2+}/Cd	-0,53	-0,51	-0,50
Co^{2+}/Co	-0,14	-0,16	-0,09
Mo^{2+}/Mo	+0,10	+0,35	-0,28
Ni^{2+}/Ni	-0,01	-0,03	-0,04
Sn^{2+}/Sn	-0,21	-0,25	-0,84
Pb^{2+}/Pb	-0,29	-0,23	-0,51
Cu^{2+}/Cu	+0,06	+0,15	+0,03
Ag^{+}/Ag	+0,23	+0,28	+0,25
Hg^{2+}/Hg	+0,31	+0,33	+0,16
Au^{3+}/Au	+0,25	+0,35	+0,21

Veikiant koroziniam galvaniniam elementui, vyksta neigiamesnis potencialą turinčio metalo (anodo) irimas:



Katodu tampa tas metalas, kurio elektrodo potencialas duotoje terpėje yra teigiamesnis. Šis metalas yra apsaugomas nuo irimo. Ant katodo sujungiami elektronai, kuriuos atiduoda irstantis anodas. Elektronų sujungiami procesas (dažnai vadinamas depoliarizacija) priklauso nuo korozijos terpės:

- a) rūgščioje terpėje elektronus sujungia vandenilio jonai, vyksta vandenilinė depoliarizacija: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$;
- b) rūgščioje terpėje, esant geram kontaktui su deguonimi, vyksta mišri depoliarizacija: $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$;
- c) neutralioje arba šarminėje terpėje vyksta deguoninė depoliarizacija: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$;
- d) šarminiuose tirpaluose koroduoja amfoteriniams metalams, elektronus prisijungia vandens molekulės:



Jonai ar molekulės, kurie redukuojasi ant katodo, vadinami depoliarizatoriais.

Labai dažnai pasitaikantis elektrocheminės korozijos atvejis yra elektrocheminė korozija atmosferos sąlygomis (drėgname ore). Vykstant korozijai atmosferos sąlygomis (neutrali terpė), depoliarizacijos procesas yra užrašomas (c) lygtimi.

Apsaugai nuo korozijos dažnai naudojamos metalų dangos. Padengus metalą mažiau aktyvesiu metalu, gaunamos **katodinės dangos**. Šias dangas pažeidus, koroduoja padengtasis metalas, o danga nekoroduoja. Padengus metalą aktyvesniu metalu, gaunamos **anodinės dangos**. Jas pažeidus, koroduoja dangos metalas, o padengtasis metalas apsaugomas nuo korozijos.

Pavyzdys

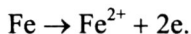
Parašykite korozijos procesus, vykstančius neutralioje terpėje, jeigu pažeisime nikelio, padengto geležimi, dangą. Kokie korozijos produktai susidarys?

Sprendimas

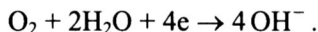
Geležies elektrodo potencialas neutralioje terpėje yra nuo $-0,34\text{ V}$ iki $-0,50\text{ V}$, o nikelio elektrodo potencialas neutralioje terpėje $-0,01\text{ V}$.

Kadangi geležies elektrodo potencialas yra neigiamesnis už nikelio, šių besiliečiančių metalų sudarytame koroziniame galvaniniame elemente geležis bus anodu, o nikelis – katodu.

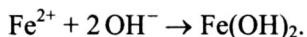
Anodinis procesas:



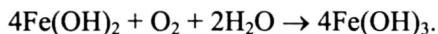
Katodinis procesas:



Toliau vyks geležies ir hidroksilo jonų sąveika:



Šios sąveikos metu susidaręs divalentės geležies hidroksidas reaguos toliau:



Kontroliniai klausimai

1. Ką vadiname elektrochemine korozija?
2. Kada gali vykti elektrocheminė korozija?
3. Kokie procesai vyksta ant anodo elektrocheminės korozijos metu?
4. Kokie procesai vyksta ant katodo elektrocheminės korozijos metu, kai terpė:
 - a) rūgščioji,
 - b) rūgščioji ir geras kontaktas su deguonimi,
 - c) neutralioji arba šarminė,
 - d) šarminiuose tirpaluose koroduoja amfoteriniams metalams?
5. Kokios dangos naudojamos metalų apsaugai nuo korozijos?
6. Kas (padengtasis metalas ar danga) koroduos, kai pažeista:
 - a) anodinė danga,
 - b) katodinė danga?

Užduotys

1. Kokie procesai vyksta atmosferoje, jeigu vario lapai yra sujungti geležiniais varžtais?
2. Nustatykite, kuris iš metalų yra katodas ir kuris anodas galvaninėje poroje Al – Fe, kai terpė: a) neutralioji; b) rūgščioji. Parašykite korozijos procesus kiekvienoje terpėje.
3. Ant grynos geležies plokštelės, esančios praskiestoje sieros rūgštyje, vandenilis skiriasi lėtai. Geležies plokštelę palietus cinko strypeliu, vandenilis pradeda smarkiai skirtis. Kodėl? Parašykite procesų, vykstančių pirmuoju ir antruoju atveju, lygtis.
4. Geležis padengta kobaltu. Anodinė ar katodinė ši danga? Kodėl? Parašykite korozijos, vykstančios drėgname ore ir druskos rūgštyje, procesus. Kokie korozijos produktai susidaro vienu ir kitu atveju?
5. Kuris metalas koroduos vario ir sidabro lydinyje atmosferos sąlygomis? Kodėl? Parašykite korozijos procesus.
6. Viena iš keturių geležies plokštelių yra padengta Zn, kita – Ni, trečioji – Mn, ketvirtoji – Cu. Parašykite, kokia danga (katodine ar anodine) padengta geležis ir kokie procesai vyks rūgščioje terpėje kiekvienu atveju?
7. Parašykite, kokie procesai vyksta koroduojuojant geležiai neutralioje terpėje, jeigu joje yra vario priemaišų.
8. Kodėl chemiškai švari geležis korozijai atsparesnė negu techninė geležis? Atsakymą paaiškinkite, parašydami procesų, vykstančių kiekvienu nurodytu atveju, lygtis.
9. Kokios dangos vadinamos anodinėmis ir kokios – katodinėmis? Nurodykite alavui keletą anodinių ir keletą katodinių dangų. Parašykite korozijos rūgščioje terpėje procesus, kai alavas padengtas variu ir pažeista danga.
10. Sidabras neištumia vandenilio iš praskiestų rūgščių. Kodėl sidabro plokštelę, panardintą į praskiestos sieros rūgšties tirpalą,

palietus cinku, ant sidabro plokštelės skiriasi vandenilis? Parašykite vykstančių procesų lygtis.

11. Parašykite Mg, padengto cinku (danga pažeista), korozijos procesus, vykstančius rūgščioje terpėje, esant geram kontaktui su deguonimi.
12. Į druskos rūgštį panardintos dvi cinko plokštelės: viena jų padengta geležimi, ši danga pažeista, o kita – niekuo nepadengta. Kuriuo atveju korozija intensyvesnė? Atsakymą pagrįskite, parašydami vykstančių procesų lygtis.
13. Kuris iš metalų: cinkas ar nikelis geriau tinka geležies protektorinei apsaugai nuo korozijos? Kodėl? Parašykite procesus, vykstančius neutralioje aplinkoje naudojant protektorių, lygtis.
14. Kuris metalas koroduoja vario ir sidabro lydinyje atmosferos sąlygomis? Parašykite korozijos procesų lygtis.
15. Paaiškinkite protektoinės apsaugos reikšmę. Kokį metalą naudosite kaip protektorių vario apsaugai vandenyje? Paaiškinkite, parašydami vykstančių procesų lygtis.
16. Kokie procesai vyksta Fe ir Ni lydiniui būnant atmosferoje ir kokie – rūgščiame vandenyje?
17. Kaip vyksta atmosferinė korozija alavuotos geležies ir alavuoto vario, kai pažeista danga? Parašykite korozijos procesų lygtis.
18. Kokie procesai vyksta, vario ir cinko lydiniui koroduojant šarminiame tirpale? Parašykite šių procesų lygtis.
19. Geležis, padengta variu, pažeidus dangą koroduoja šarminėje terpėje. Parašykite vykstančių procesų lygtis.
20. Kodėl geležis, naudojama kaip protektorius nikelio apsaugai nuo korozijos neutralioje aplinkoje, laikui bėgant, mažiau efektyvi? Atsakymą motyvuokite, parašydami procesus, vykstančius nurodytoje aplinkoje, veikiant šiam protektoriui, lygtis ir nurodydami korozijos produktų sudėtį.

17. METALAI

Teorinė dalis

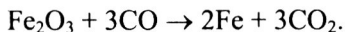
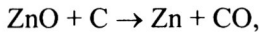
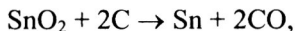
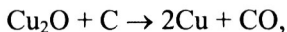
Metalų gavimas

Chemijoje **metalais vadiname elementus, kurie lengvai oksiduojasi, sudarydami teigiamus jonus.**

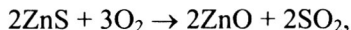
Technikoje metalai skirstomi į **juoduosius** (tai – geležis, jos lydiniai ir šių lydinių komponentai, manganas bei chromas), **spalvotuosius** (tai – varis ir jo lydiniai, bei šių lydinių komponentai – cinkas, alavas), **tauriuosius** (platinos šeimos metalai, auksas, sidabras), **retuosius** (tai gamtoje mažai paplitę metalai: lantonoidai, volframas, molibdenas, renis ir kt.).

Metalai pagal tankį skirstomi į lengvuosius, kurių jis mažesnis kaip 5000 kg/m^3 , ir sunkiuosius – tankis didesnis kaip 5000 kg/m^3 . Lengviausias metalas yra Li ($\rho = 530 \text{ kg/m}^3$), sunkiausias – Os ($\rho = 22700 \text{ kg/m}^3$).

Pagrindiniai metalų gavybos būdai yra **metalurginis** ir **hidrometalurginis**. Metalurginis būdas skirstomas į **karboterminį** ir **metaloterminį**. Taikant karboterminį būdą, metalai iš oksidinių rūdų redukuojami anglimi arba anglies (II) oksidu aukštoje temperatūroje. Šiuo būdu gaunamas varis, cinkas, geležis, alavas, švinas:



Sulfidinės rūdos pirmiausia deginamos, kad susidarytų metalų oksidai:



tada redukuojama C:



Karbonatines rūdas galima iš karto redukuoti, nes kaitinamos jos skyla į metalo oksidą ir anglies (IV) oksidą:



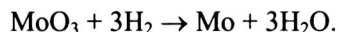
Metaloterminiu būdu metalai iš oksidų, chloridų ir sulfidų redukuojami aktyvesniais metalais, t. y. kaitinami su natriu, aliuminiu, magniu, geležimi:



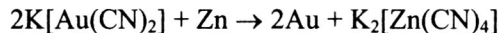
Kai naudojamas aliuminis, toks procesas vadinamas aliumotermija:



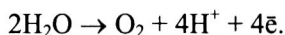
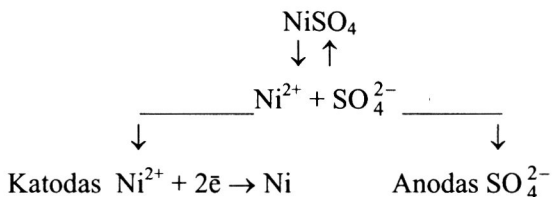
Metalamis redukuoti gali būti naudojamas vandenilis:



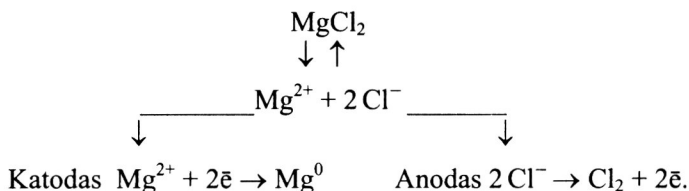
Hidrometalurginis būdas taikomas metalams gauti iš neturtingųjų rūdų. Rūdos tirpinamos, tirpalai valomi ir koncentruojami. Metalai gaunami redukuojant juos aktyvesniu metalu:



arba elektrolize išskiriant metalą ant katodo:



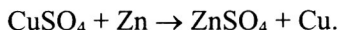
Elektrolize gaunami aktyvūs metalai. Šarminiai ir šarminių žemių metalai. Jie redukuojami iš sulydytų druskų, oksidų ir hidroksidų:



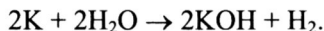
Metallų cheminės savybės

Metalai yra reduktoriai. Kuo lengviau metalas oksiduojasi (lengviau atiduoda elektronus), tuo jis aktyvesnis, kartu stipresnis reduktorius. Kuo mažesnis metalo standartinis elektrodo potencialas, tuo metalas aktyvesnis ir stipresnis reduktorius. Metallų aktyvumas nustatomas reakcijomis ir apibūdinamas jonizacijos bei elektrodinių potencialais.

Pagal mažėjantį aktyvumą metalai rašomi į aktyvumo eilę: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au. (Į metallų aktyvumo eilę rašomas vandenilis; jis vienintelis nemetalas, kuris sudaro laisvą teigiamą joną (jo standartinis elektrodo potencialas lygus nuliui). Kiekvienas aktyvumo eilėje esantis metalas, jeigu nereaguoja su vandeniu, gali išstumti iš druskų tirpalų visus toliau esančius metalus:



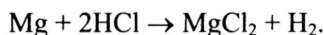
Labai aktyvūs metalai reaguoja su vandeniu kambario temperatūroje:



Mažesnio aktyvumo metalai reaguoja su vandeniu garais aukštoje temperatūroje:



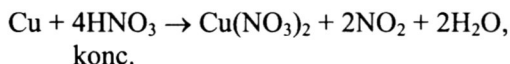
Beveik visi metalai reaguoja su rūgštimis. Kokios reakcijos produktai susidaro, priklauso nuo metalo aktyvumo ir rūgšties savybių bei koncentracijos. Reaguojant metalui su nedeguoninėmis rūgštimis (pvz., HCl, HBr), oksidatorius būna vandenilio jonas, skiriasi vandenilis, pvz.:

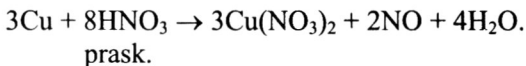


Kai metalai reaguoja su deguoninėmis rūgštimis (pvz., HNO₃, H₂SO₄), oksidatoriai gali būti vandenilio jonai arba rūgščių anijonai (NO₃⁻, SO₄²⁻). Azoto rūgšties anijonas yra stipresnis oksidatorius negu H⁺. Todėl, tirpinant metalus azoto rūgštyje, vandenilis nesiskiria. Priklausomai nuo metalo aktyvumo ir rūgšties koncentracijos, azoto rūgštis gali redukuotis iki šių junginių arba jonų:



Neaktyvieji metalai (Cu, Hg, Ag) tirpsta koncentruotoje HNO₃ ir redukuoja ją iki NO₂, o praskiestą rūgštį, kurioje tirpsta, – iki NO:





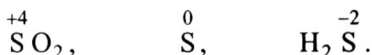
Aktyvieji metalai (Mg, Zn ir kt.) tirpsta praskiestoje HNO_3 ir ją redukuoja iki N_2 arba NH_4^+ , pvz.:



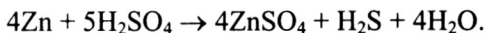
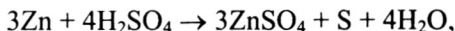
Tirpinant metalus sieros rūgštyje, oksidatorius būna H^+ arba SO_4^{2-} jonas. Tai priklauso nuo rūgšties koncentracijos. Praskiestoje sieros rūgštyje stipresnis oksidatorius yra H^+ , tada skiriasi vandenilis:



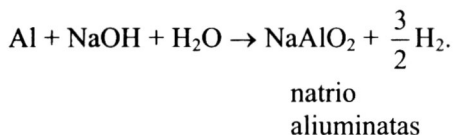
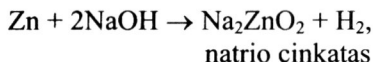
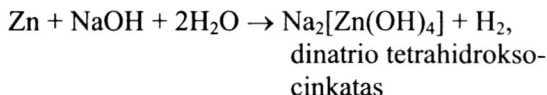
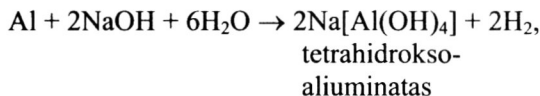
Koncentruotoje sieros rūgštyje stipresnis oksidatorius yra SO_4^{2-} jonas. Priklausomai nuo tirpinamo metalo aktyvumo, SO_4^{2-} gali redukuotis iki:



Mažiau aktyvūs metalai (Cu, Sn) tirpsta koncentruotoje sieros rūgštyje ir redukuoja ją iki SO_2 , o aktyvūs metalai (Zn, Mg ir kt.) – iki S arba H_2S :



Cinkas, aliuminis, alavas, švinas, berilis pasižymi amfoterinėmis savybėmis. Jie su rūgštimis sudaro paprastas druskas o su šarmais – kompleksinius junginius, pvz.:



Metalų oksidai ir hidroksidai

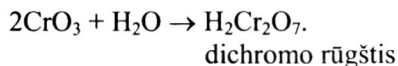
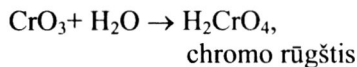
Metalai gali sudaryti bazinius, amfoterinius ir rūgštinius oksidus. Aktyvių metalų („s“ šeimos metalų) oksidai, neaktyvių metalų („d“ šeimos) mažo valentingumo oksidai yra baziniai, pvz.:



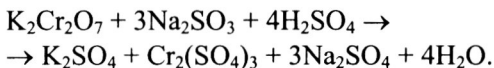
Amfoteriniai yra BeO , Al_2O_3 , ZnO , SnO , PbO ir „d“ šeimos elementų vidutinio valentingumo oksidai: Cr_2O_3 , MnO_2 .

Rūgštiniai oksidai yra metalų aukštesnio valentingumo oksidai: CrO_3 , Mn_2O_7 , MoO_3 .

Rūgštiniai oksidai (aukštesnio valentingumo metalai ir deguonies junginys), tirpinami vandenyje, sudaro rūgštis, pvz.:

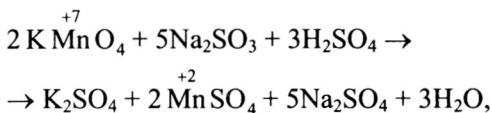


Aukštesnio valentingumo metalų rūgštys ir jų druskos yra oksidatoriai:

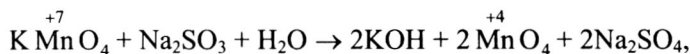


Kalio permanganato oksidacinės savybės priklauso nuo reakcijos aplinkos:

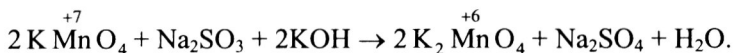
a) rūgštinėje aplinkoje



b) neutralioje aplinkoje

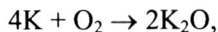


c) šarminėje aplinkoje

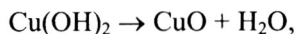


Metalų oksidai susidaro:

1) tiesiogiai metalams reaguojant su deguonimi:



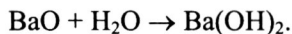
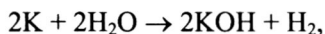
2) kaitinant hidroksidus, karbonatus, nitratus:



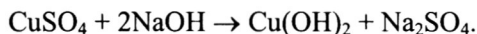
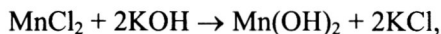
Aktyviųjų metalų hidroksidai yra bazės. Baziniai hidroksidai, tirpinami vandenyje arba lydomi, disocijuoja į metalo ir hidroksido jonus:



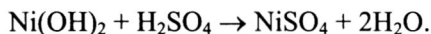
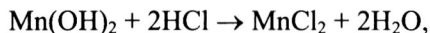
Aktyviųjų metalų hidroksidai gaunami metalams arba jų oksidams reaguojant su vandeniu:



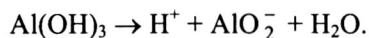
Neaktyviųjų metalų hidroksidai gaunami veikiant atitinkamų metalų druskas šarmais:



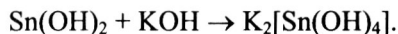
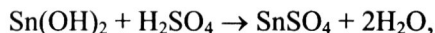
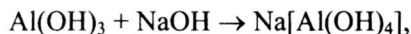
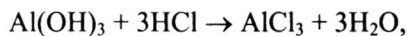
Hidroksidai, reaguodami su rūgštimis, sudaro druskas:



Amfoteriniai hidroksidai yra: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ir kt. Jie gali disocijuoti kaip bazės ir rūgštys:



Reaguoja su rūgštimis, sudarydami druskas, taip pat su šarmais, sudarydami kompleksinius junginius:

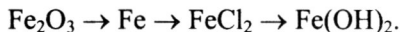


Kontroliniai klausimai

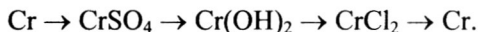
1. Kaip skirstomi metalai technikoje?
2. Kokie yra metalų gavybos būdai?
3. Kokios reakcijos vyksta gaunant metalus karboterminiu būdu?
4. Ką vadiname metalotermija?
5. Kokia aliumotermijos reakcija?
6. Kokie metalai gaunami elektrolizės būdu?
7. Kokios reakcijos vyksta gaunant metalus elektrolizės būdu:
 - a) prie anodo,
 - b) prie katodo?
8. Kuris metalas gali išstumti kitą metalą iš jo junginių?
9. Kurie metalai reaguoja su vandeniu?
10. Kurie metalai išstumia vandenilį iš praskiestų druskos ir sieros rūgščių?
11. Kaip reaguoja varis su koncentruota sieros rūgštimi?
12. Kaip reaguoja metalai su azoto rūgštimi?
13. Kurie metalai ir kaip reaguoja su šarmais?
14. Kaip skirstomi metalų oksidai?
15. Kokias savybes turi metalų oksidai ir hidroksidai?
16. Kaip susidaro metalų oksidai?
17. Kaip disocijuoja metalų hidroksidai:
 - a) baziniai,
 - b) amfoteriniai?
18. Kaip gaunami hidroksidai:
 - a) aktyviųjų metalų,
 - b) neaktyviųjų metalų?

Užduotys

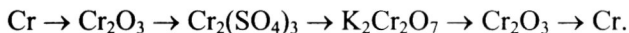
1. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



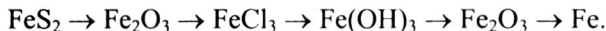
2. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



3. Kokiais būdais gaunami metalai Cu, Mn? Parašykite vykstančių reakcijų lygtis.
4. Parašykite šių junginių: FeSO_4 , CaO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gavimo reakcijų lygtis.
5. Kokias savybes turi magnio ir berilio oksidai bei hidroksidai? Parašykite, kaip jie reaguoja su HCl ir NaOH .
6. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



7. Kodėl negalima laikyti koncentruotų šarmų tirpalų aliumininiam inde? Atsakymą motyvuokite parašydami reakcijų lygtis.
8. Nurodykite, kurie iš šių metalų: Zn, Cu, Na reaguoja su KOH , kurie su H_2SO_4 (koncentruota, praskiesta), kurie su H_2O . Parašykite vykstančių reakcijų lygtis.
9. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



10. Kokias savybes turi nikelio ir alavo oksidai bei hidroksidai? Parašykite, kaip jie reaguoja su H_2SO_4 ir KOH .

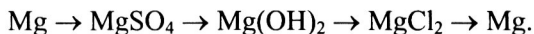
11. Nurodykite, kurie iš šių metalų: Al, Zn, Ca, Pb, Cu reaguoja su NaOH, kurie su praskiesta H_2SO_4 , ir kurie – su FeCl_3 . Parašykite vykstančių reakcijų lygtis.

12. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



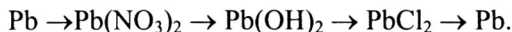
13. Kokiomis reakcijomis galima gauti cinko, vario, cezio, kalcio hidroksidus? Kokiomis savybėmis pasižymi šie hidroksidai?

14. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



15. Kokiais būdais ir iš kokių rūdų gaunami geležis, aliuminis. Parašykite vykstančias reakcijų lygtis.

16. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



17. Parašykite šių junginių: Na_2O , PbSO_4 , SnCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gavimo reakcijų lygtis.

18. Parašykite reakcijų lygtis, apibūdinančias šiuos kitimus:



19. Nurodykite trijų metalų oksidus, turinčius amfoterines savybes. Paaiškinkite šias savybes reakcijomis.

20. Į kiekvieną tirpalą: HCl, HNO_3 , KOH įdėta gabalėlis švino. Ar visuose tirpaluose švinas tirps? Parašykite vykstančių reakcijų lygtis.

18. NEORGANINĖS RIŠAMOSIOS STATYBINĖS MEDŽIAGOS

Teorinė dalis

Visos rišamosios medžiagos skirstomos į dvi pagrindines grupes: **neorganinės** – cementai, kalkės, gipsas ir kt. ir **organinės** – bitumai, dervos, klijai.

Neorganinėmis rišamosiomis medžiagomis vadinamos mineralinės miltelių pavidalo medžiagos, kurios su vandeniu sudaro plastinę masę, per tam tikrą laiką sustingstančią į kietą, panašią į akmenį, medžiagą.

1. Rišamosios medžiagos skirstomos pagal kietėjimo greitį:
 - a) **greitai kietėjančias** (gipsas, aliumininis cementas),
 - b) **lėtai kietėjančias** (portlandcementis, kalkės, anhidritas).
2. Pagal sąveiką su vandeniu:
 - a) **orinės** rišamąsias medžiagas, kurių kietėjimo produktai patvarūs tik ore, o vandenyje savo patvarumą praranda. Tai orinės kalkės, gipsas, anhidritas,
 - b) **hidraulinės** rišamąsias medžiagas, kurios gali kietėti ore bei vandenyje, o jų kietėjimo produktas patvarus ore ir vandenyje. Tai portlandcementis, aliumininis cementas.

Rišamosios medžiagos kietėja dėl cheminių ir fizikinių-cheminių procesų. Kietėjimo procesą sudaro 3 stadijos.

I stadija – prisotinimo stadija. Joje rišamoji medžiaga reaguoja su vandeniu. Ji tirpsta ir susidaro prisotintasis tirpalas, be to, vyksta hidrolizės ir hidratacijos reakcijos.

II stadija – koloidizacijos stadija. Joje iš prisotintojo tirpalo išsiskiria mažai tirpios medžiagos koloidinėje (gelio) būklėje. Vyksta rišamosios masės sukibimo procesas.

III stadija – kristalizacijos stadija. Joje nepatvarus gelis kristalizuojasi, o rišamoji masė virsta kieta medžiaga.

Kontroliniai klausimai

1. Kas yra neorganinės rišamosios statybinės medžiagos?
2. Kaip skirstomos rišamosios medžiagos:
 - a) pagal kietėjimo greitį,
 - b) pagal sąveiką su vandeniu?
3. Kaip aiškinamas rišamųjų medžiagų kietėjimas?

1. Orinės rišamosios medžiagos

1.1. Orinės kalkės

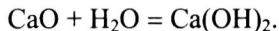
Pagrindinę orinių kalkių sudedamąją dalį sudaro bevandenis kalcio oksidas CaO (degtos kalkės). Kalkės gaunamos degant (kitai – išdegant) gamtines medžiagas, į kurių sudėtį įeina kalcio karbonatas (kalkakmenis, klintis, kreida ir kt.). Degama $900\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.

Degimo metu vyksta terminis kalcio karbonato skilimas, ir gaunamos **degtos kalkės (negesintos kalkės)**:



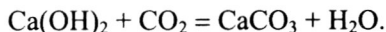
Degimo produktų sudėtyje yra priemaišų, kurias daugiausia sudaro MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 .

CaO reakcija su vandeniu vadinama kalkių gesinimu:



Ca(OH)_2 – **gesintos kalkės (hidratuotos kalkės)**. Gesinimo reakcijos metu išsiskiria didelis kiekis šilumos ir padidėja kalkių tūris.

Kalkių kietėjimas vyksta lėtai. Šis procesas aiškinamas taip: pirmiausia išgaruoja paviršiuje esanti drėgmė ir išsiskiria kristalinis Ca(OH)_2 . Paviršiuje esantis Ca(OH)_2 lėtai reaguoja su CO_2 , susidaro CaCO_3 . Ši reakcija vadinama **karbonizacijos** reakcija:



Susidaręs CaCO_3 vandenyje netirpsta ir išsiskiria drauge su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iš pradžių koloidinės, o paskui – kristalinės būklės.

Kontroliniai klausimai

1. Koks junginys sudaro pagrindinę orinių kalkių sudedamąją dalį?
2. Kaip gaunamos degtos kalkės?
3. Kas yra kalkių gesinimas?
4. Koks junginys sudaro gesintas kalkes?
5. Kaip aiškinamas kalkių kietėjimas?

1.2. Gipsinės rišamosios medžiagos

Pagrindinės gipsinės rišamosios medžiagos yra statybinis gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ir anhidritas CaSO_4 .

Statybinis gipsas – orinė rišamoji medžiaga, kuri greitai kietėja ore. Jis gaunamas, kaitinant gamtinį gipsą $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 150–170 °C temperatūroje. Kaitinimo metu vyksta dalinis **dehidratacijos** procesas:



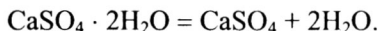
Susmulkintas $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ vadinamas statybinio gipsu ir naudojamas kaip rišamoji medžiaga. Jo kietėjimas aiškinamas **hidratacijos** reakcija:



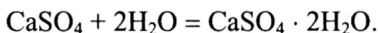
Pagrindinis statybinio gipso trūkumas – mažas atsparumas drėgmei ir šalčiui.

Anhidritas CaSO_4 – lėtai kietėjanti statybinė medžiaga. Jis gaunamas iš gipso arba gamtinio anhidrito.

Pirmuoju atveju anhidritas gaunamas, degant gipsą 600–700 °C temperatūroje:



Antruoju atveju – išdžiovinus ir iškaitinus gamtinį anhidritą. Jis kietėja daug lėčiau negu statybinis gipsas. Kietėjimas taip pat aiškinamas hidratacijos reakcija:



Anhidrito kietėjimas vyksta tik dalyvaujant sulfatiniams arba šarminiams aktyvatoriams. Naudojami tirpieji sulfatai (Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ir kt.) ir šarminėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos (kalkės, degtas dolomitas, šlakai ir kt.).

Kontroliniai klausimai

1. Kokios pagrindinės gipsinės rišamosios medžiagos?
2. Koks junginys sudaro gamtinį gipsą?
3. Kaip gaunamas statybinis gipsas?
4. Kaip kietėja statybinis gipsas?
5. Kaip gaunamas anhidritas?
6. Kaip kietėja anhidritas?

2. Hidraulinės rišamosios medžiagos

2.1. Portlandcementis

Portlandcementis – lėtai kietėjanti hidraulinė rišamoji medžiaga. Jis gaunamas degant 75 % klinčių ir 25 % molio mišinį 1500 °C temperatūroje. Degimo metu išgaruoja drėgmė, pašalinamas chemiškai surištas vanduo, gamtiniai mineralai skyla į oksidus, tarp kurių kietojoje fazėje vyksta reakcijos. Taip gaunamas cemento **klinkeris**.

Pagrindiniai cemento klinkerio mineralai:

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – trikalcio silikatas,

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – dikalcio silikatas,

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – trikalcio aluminatas,

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – tetrakalcio aliumoferatas.

Be šių mineralų, į klinkerio sudėtį įeina nedideli kalcio ir šarminių metalų sulfatų, fosfatų, mangano oksidų, magnio junginių kiekiai.

Bendras jų kiekis klinkeryje – apie 2 %. Portlandcemenčio klinkeris malamas į smulkius miltelius, naudojamus kaip rišamoji medžiaga.

Cemento klinkerio mineralai skiriasi savo savybėmis:

- 1) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (*alitas*) labai gerai reaguoja su vandeniu, išskirdamas didelį šilumos kiekį. Jis greitai kietėja ir kietojoje būklėje labai atsparus, todėl jo kiekis labai svarbus cemento kokybei. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ kiekis cemento 40–65 %.
- 2) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (*belitas*) mažiau aktyvus. Jis lėčiau kietėja, o kietėjimo produktas įgauna didelį atsparumą tik po kelerių metų. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ kiekis cemento klinkeryje 15–40 %.
- 3) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ yra aktyviausias cemento klinkerio mineralas. Reaguojant su vandeniu išsiskiria beveik dvigubai daugiau šilumos negu $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ atveju. Labai greitai kietėja, bet kietėjimo produktas mažai atsparus. Jo kiekis cemento yra 5–12 %.
- 4) $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (*braunmilleritas*) kietėja lėtai, bet greičiau už $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Kietėjimo produktas vidutinio atsparumo. Jo kiekis klinkeryje yra 10–20 %.

Šios cemento klinkerio mineralų savybės leidžia pagaminti norimų savybių cementą.

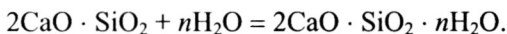
Reaguojant cementui su vandeniu, susidaro *cemento akmuo* (sukietėjęs cementas), kurio sudėtyje yra hidratuotų junginių.

Kadangi klinkerį sudarantys mineralai yra labai silpnų rūgščių ir stipriųjų bazių druskos, reaguodami su vandeniu, jie gali hidratuotis.

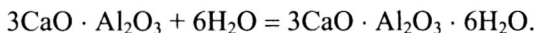
- 1) Pirmiausia su vandeniu reaguoja pagrindinis klinkerio mineralas – trikalcio silikatas. Šiuo atveju čia vyksta hidrolizės ir hidratacijos reakcijos, kurių metu susidaro dikalcio hidrosilikatas ir kalcio hidroksidas:



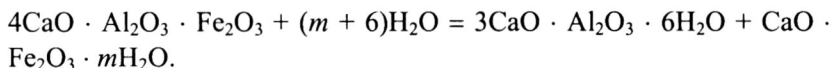
- 2) Dikalcio silikatas kalkėmis prisotintame tirpale paprastomis sąlygomis nesihidrolizuoja, bet lėtai hidratuojasi, ir susidaro dikalcio hidrosilikatas:



- 3) Trikalčio aluminatas labai greitai hidratuojasi, susidaro trikalčio hidroaluminatas:



- 4) Reaguojant tetrakalčio aliumoferatui su vandeniu, vyksta jo hidrolizinis skilimas, susidaro trikalčio hidroaluminatas bei kalcio hidroferitas:



Taigi cemento akmuo, kuris susidaro reaguojant klinkerio mineralams su vandeniu, sudarytas iš šių pagrindinių junginių:

kalcio hidroksido – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kuris virsta CaCO_3 ,

dikalčio hidrosilikato – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

trikalčio hidroaluminato – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

kalcio hidroferito – $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Hidrosilikatai, hidroaluminatai ir hidroferitai vandenyje netirpsta ir pamažu pereina iš koloidinės į kristalinę būklę, sudarydami cemento akmenį.

Kontroliniai klausimai

1. Kaip gaunamas portlandcementis?
2. Kokie pagrindiniai portlandcemenčio mineralai?
3. Kaip vyksta portlandcemenčio mineralų sąveika su vandeniu?
4. Kokie junginiai sudaro cemento akmenį?

2.2. Aluminatinis cementas

Aluminatinis cementas – greitai kietėjanti hidraulinė rišamoji medžiaga. Jis gaunamas degant klinčių CaCO_3 ir boksito $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

mišinį 1600 °C temperatūroje. Susidaręs klinkeris malamas ir naudojamas kaip rišamoji medžiaga.

Aliuminatinio cemento klinkerį sudaro kalcio aluminatai. Pagrindinę dalį sudaro monokalcio aluminatas $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Be šio aluminato, randami nedideli kiekiai pentakalcio aluminato $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, monokalcio dialuminato $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ir kai kurių silikatų.

Reaguojant aliuminatiniam cementui su vandeniu, susidaro dikalcio hidroaluminatas ir aliuminio hidroksidas:



Kristalinis dikalcio hidroaluminatas sudaro pagrindinę aliuminatinio cemento akmens dalį.

Aliuminatinis cementas atsparesnis už portlandcementą vandeniui ir rūgštims, tačiau neatsparus šarmams, todėl jo **negalima maišyti** su portlandcemenčiu, kalkėmis, naudoti šarminėje aplinkoje.

Kontroliniai klausimai

1. Kaip gaminamas aliuminatinis cementas?
2. Koks pagrindinis aliuminatinio cemento mineralas?
3. Kaip vyksta kalcio aluminato sąveika su vandeniu?
4. Kas sudaro aliuminatinio cemento akmenį?

Betono korozija

Betonas ir gelžbetonis tam tikromis sąlygomis koroduoja.

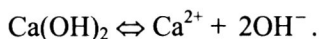
Betono korozija prasideda nuo cemento akmens irimo. Cemento akmenį sudaro kietėjimo metu susidarę hidratatai. Tačiau betone visada yra ir nehidratuotų zonų, tam tikras kiekis porų, kapiliarinių angų, užpildytų oru arba vandeniu. Be to, cemento akmens sudėtyje yra ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kuris susidaro vykstant $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ hidrolizei.

Betono korozijai didžiausią įtaką turi agresyvieji vandenys ir ore esančios dujos. Korozija gali vykti įvairiai, tačiau ją galima suskirstyti į 3 pagrindinius tipus:

- 1) cemento akmens ardymas vandeniu ir Ca(OH)_2 ištirpimas,
- 2) lengvai tirpių ir lengvai išplaunamų junginių susidarymas, reaguojant sudėtinėms cemento akmens dalims su agresyviaja aplinka,
- 3) didelio tūrio junginių susidarymas, atsirandant plyšiams betone.

Cemento akmens ardymas vandeniu

Cemento akmenį veikiant vandeniu, iš jo išsiplauna Ca(OH)_2 , kurio visada yra akmens sudėtyje. Betonas darosi neatsparus. Ca(OH)_2 tirpumas vandenyje labai priklauso nuo betoną supančio vandens. Korozija vyksta daug lėčiau kietame vandenyje, kuriame yra kalcio jonų:



Šiuo atveju pusiausvyra bus perstumta į netirpaus Ca(OH)_2 pusę. Korozija vyksta lėčiau, jeigu cemento paviršius karbonizuotas. Todėl cemento blokai hidrotechniniams įrengimams keletą mėnesių laikomi ore, kad paviršiuje susidarytų netirpus CaCO_3 .

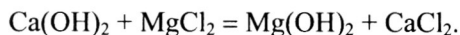
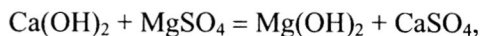
3.2. Lengvai tirpių ir išplaunamų junginių susidarymas

Šiam korozijos tipui priklauso procesai, vykstantys betone tarp cemento akmens mineralų ir aplinkoje esančių medžiagų. Didžiausią reikšmę turi anglirūgštinė ir magnezinė korozija.

Anglirūgštinė korozija. Visuose gamtiniuose vandenyse yra tam tikras kiekis ištirpusio CO_2 . Padidėjus CO_2 kiekiui, netirpusis CaCO_3 (karbonizuotas cemento akmens paviršius) pereina į tirpųjį $\text{Ca(HCO}_3)_2$ ir išsiplauna vandeniu:

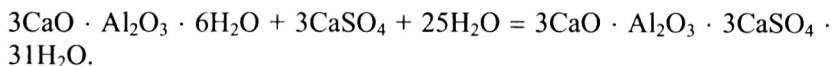


Magnezinė korozija. Šią koroziją sukelia vandenyje ištirpusios magnio druskos, reaguojančios su cemento akmenyje esančiu Ca(OH)_2 :



Susidaręs Mg(OH)_2 mažai tirpus, tačiau jis sudaro purų, vandeniui pralaidų sluoksnį betono paviršiuje. Susidaręs po reakcijos CaCl_2 tirpus, išsiplauna iš cemento akmens, o CaSO_4 gali sukelti kito tipo koroziją.

Didelio tūrio junginių susidarymas. Šiam korozijos tipui priklauso sulfatinė korozija. Gamtiniuose vandenyse visada yra ištirpusių sulfatų, kurie, reaguodami su Ca(OH)_2 , labai prisotina cemento akmenį CaSO_4 . Susidaręs CaSO_4 gali reaguoti su kalcio hidroaluminatu. Po reakcijos susidaro kalcio hidrosulfato aluminatas („cemento bacila“, etringitas):



Šis junginys, vykstant procesui, užima labai didelį tūrį, todėl gali sukelti cemento akmenyje trūkinėjimus ir net suardyti cemento akmenį.

Kontroliniai klausimai

1. Kodėl betonas koroduoja?
2. Kaip skirstoma betono korozija?
3. Kaip vyksta cemento akmens ardymas vandeniui?
4. Kas yra angliarūgštinė korozija?
5. Kas yra magnezinė korozija?
6. Kaip vyksta didelio tūrio junginių susidarymas?

Užduotys

1. Kalkės, jų susidarymas ir kietėjimas (lygtys).
2. Statybinis gipsas, jo susidarymas ir kietėjimas (lygtys).
3. Anhidritas, jo susidarymas ir kietėjimas (lygtys).

4. Rišamųjų medžiagų kietėjimo teorija.
5. Cemento klinkerio mineralai, jo kietėjimo reakcija (lygtys).
6. Aliuminatinis cementas, jo kietėjimo reakcija (lygtys).
7. Betono korozijos tipai.
8. Angliarūgštinė betono korozija (lygtys).
9. Cemento akmens mineralai ir jų susidarymo reakcijos (lygtys).
10. Cemento klinkerio mineralai ir jų charakteristikos.
11. Kodėl vyksta betono korozija, veikiant vandeniui (lygtys)?
12. Kaip vyksta betono korozija, jeigu vandenyje yra sulfatų (lygtys)?
13. Kokie cemento klinkerio mineralai hidrolizuojasi ir kokie hidratuojasi, reaguodami su vandeniu (lygtys)?
14. Orinių rišamųjų medžiagų susidarymo reakcijos (lygtys).
15. Orinių rišamųjų medžiagų kietėjimo reakcijos (lygtys).
16. Magnezinė betono korozija (lygtys).
17. Aliuminatinio cemento akmens susidarymo reakcija (lygtys).
18. Degtos ir gesintos kalkės (lygtys).
19. Gipsinės rišamosios medžiagos (lygtys).
20. Kaip vyksta betono korozija vandenyje, kuriame yra Mg druskų (lygtys)?

Bendrieji nurodymai neakivaizdinio skyriaus studentams

Neakivaizdinio skyriaus studentams chemijos namų darbų variantai pateikti lentelėje „Namų darbų variantai neakivaizdinio skyriaus studentams“. Namų darbo variantą skiria dėstytojas.

Chemijos namų darbų variantų užduotys pateikiamos kiekvienos temos teksto gale. Pirmajam namų darbui užduotys skiriamos iš 1–9 temos, antrajam – iš 10–18 temos.

Namų darbų variantai neakivaizdinio skyriaus studentams

Variantas Eil.Nr.	Kontrolinių užduočių numeriai																								
1	2																								
1	12	4	14	1	15	6	15	12	8	8	1	11	8	18	10	18	6	11	17	6					
2	17	17	2	12	5	7	15	18	11	10	15	20	18	12	2	8	17	3	16	10					
3	1	5	12	14	9	12	19	10	9	2	1	18	16	10	12	6	17	2	4	6					
4	6	2	11	13	5	4	8	13	9	12	2	2	14	12	4	2	11	1	10	12					
5	4	19	4	17	7	20	6	17	3	11	14	2	10	4	13	7	15	13	17	17					
6	2	10	8	9	3	1	4	2	4	1	16	15	10	7	8	8	6	15	5	9					
7	12	9	3	11	15	15	15	10	16	5	16	4	6	7	7	5	1	5	15	10					
8	9	4	18	17	12	3	17	2	12	12	5	18	10	16	7	11	1	14	18	18					
9	1	18	14	17	16	16	11	1	18	18	11	14	18	2	8	2	3	17	18	5					
10	3	15	5	18	1	15	12	9	3	13	13	11	11	4	9	19	7	1	13	3					
11	1	19	4	12	16	2	5	17	3	12	4	7	1	15	19	18	3	10	1	3					
12	5	6	19	17	14	8	18	14	15	11	3	12	11	10	16	10	19	12	20	16					
13	16	5	11	17	7	11	5	20	14	9	9	20	3	3	5	5	4	7	6	6					
14	19	7	10	4	8	14	7	6	13	14	10	18	16	3	19	3	6	12	15	5					
15	5	1	8	19	7	13	9	12	2	10	19	20	17	13	4	10	8	20	8	10					
16	19	12	3	7	20	7	13	16	3	13	3	6	6	2	1	7	15	20	18	1					
17	13	1	10	20	13	4	13	19	4	15	6	18	5	5	15	13	15	13	2	6					
18	6	16	1	13	2	6	7	5	19	8	7	19	12	14	13	12	8	2	3	11					
19	5	14	20	2	15	10	11	12	7	17	2	3	12	2	11	16	14	17	19						
20	1	20	3	18	20	19	8	1	7	17	20	5	15	11	6	19	2	3	7	1					
21	10	9	16	15	3	20	16	20	7	5	18	11	16	14	18	16	2	16	19	12					
22	16	5	10	14	18	4	11	19	11	18	5	9	13	11	20	17	20	6	12	16					
23	9	6	11	10	11	7	16	16	12	1	14	12	2	13	17	6	11	15	18	2					
24	18	5	19	4	14	20	12	18	6	4	18	10	16	4	10	16	1	15	9	7					
25	11	18	4	7	15	13	4	4	11	7	4	18	12	13	10	4	10	12	2	9					
26	17	17	4	8	45	8	3	18	17	10	19	2	4	9	5	4	5	7	13	7					

1	2																			
27	9	7	19	8	13	8	9	10	6	20	2	3	8	15	14	11	11	12	14	19
28	19	3	15	1	4	6	17	9	4	3	5	10	13	5	8	2	12	16	16	8
29	13	7	10	12	18	14	17	17	7	12	19	8	20	2	17	7	11	13	4	10
30	8	18	1	2	8	12	9	2	13	18	19	11	10	10	7	7	6	1	15	16
31	1	6	8	6	2	13	14	12	11	10	14	14	9	16	1	8	16	4	16	18
32	9	15	17	16	20	19	17	3	14	9	14	18	7	15	7	7	1	1	3	9
33	17	7	19	9	7	10	3	7	16	17	15	13	6	4	17	6	15	15	9	11
34	4	19	16	5	16	5	14	10	5	6	11	19	9	7	16	4	19	19	4	16
35	20	16	7	19	4	2	14	9	12	14	18	5	20	20	3	14	17	2	3	9
36	11	10	13	8	11	8	4	7	5	11	1	4	2	20	7	18	9	1	15	17
37	15	4	19	19	9	8	17	19	14	16	20	6	9	8	14	6	16	18	7	7
38	6	2	10	19	8	17	4	2	4	14	12	11	15	6	15	7	18	8	18	10
39	8	19	6	14	2	18	7	11	3	20	15	12	7	15	6	1	3	16	1	15
40	1	8	11	12	9	13	10	4	15	13	5	9	17	8	16	16	2	10	16	3
41	18	8	19	13	12	3	2	8	8	10	15	10	3	12	2	12	1	11	15	3
42	12	3	17	16	15	20	1	5	14	17	13	10	13	12	15	20	7	2	12	10
43	19	12	19	10	6	10	7	4	1	20	2	19	20	5	11	6	13	17	2	6
44	13	7	18	3	6	10	6	1	20	2	6	16	12	20	15	9	18	5	17	9
45	7	11	9	9	13	16	3	9	17	3	18	11	9	7	1	1	2	17	14	8
46	20	15	18	8	17	15	5	13	16	16	11	11	1	11	19	6	7	19	9	10
47	12	4	19	6	20	20	1	5	14	19	8	11	19	6	15	4	1	1	2	14
48	11	3	18	1	13	15	15	9	17	5	3	10	18	10	11	5	17	10	8	5
49	19	14	2	2	9	3	9	17	7	2	13	18	4	1	16	15	1	15	9	11
50	3	14	20	4	13	14	13	14	3	15	17	14	3	15	12	11	4	6	6	16
51	16	7	19	20	9	4	11	14	6	14	14	11	4	13	12	5	9	10	20	7
52	11	14	15	10	17	7	19	11	20	20	14	5	5	9	16	6	10	4	19	4
53	20	8	7	4	2	16	11	17	17	17	19	10	8	3	17	18	18	6	8	13
54	14	20	19	2	7	2	15	11	5	10	5	18	19	6	11	8	20	7	8	3
55	3	16	11	19	11	14	8	7	12	4	7	9	5	5	7	3	12	3	17	2
56	20	9	3	11	4	10	12	20	3	16	12	1	11	10	12	1	7	19	1	12
57	9	2	11	12	13	7	3	17	6	12	2	14	16	7	15	8	6	13	20	19
58	15	1	13	3	1	5	12	12	18	7	19	12	8	18	15	16	1	2	9	8
59	13	12	2	15	4	7	14	14	20	4	9	1	6	8	18	16	8	11	15	18
60	16	4	13	14	12	20	1	12	11	15	9	19	12	8	1	2	6	9	2	4
61	10	3	16	6	5	11	16	3	7	1	19	17	3	16	4	8	13	9	14	16
62	9	19	4	4	20	10	20	1	16	12	7	16	4	1	5	12	2	12	11	4
63	5	8	15	17	16	4	2	9	7	20	3	19	1	15	14	14	9	8	14	11
64	20	11	10	13	17	7	2	17	10	20	10	11	10	11	11	15	19	10	5	19
65	18	19	2	18	16	11	20	16	8	16	9	20	15	3	18	4	13	16	16	3
66	3	13	16	14	3	9	5	19	12	10	1	5	18	8	9	5	4	3	20	12
67	4	12	9	5	11	17	9	3	19	3	3	7	16	16	13	17	5	8	12	9

1	2																			
68	5	1	7	19	3	18	4	17	15	16	13	18	19	15	9	16	8	4	10	11
69	11	9	1	10	7	2	3	20	11	12	1	11	17	17	9	17	16	16	13	7
70	3	1	14	7	12	8	1	11	18	12	15	11	12	13	12	12	13	12	8	17
71	12	10	14	7	3	9	2	3	9	19	6	11	2	18	1	6	18	16	7	20
72	4	6	10	15	8	4	3	14	16	14	9	20	19	15	7	4	7	7	10	4
73	17	19	16	6	7	15	8	18	9	7	7	2	2	10	7	17	17	5	5	16
74	18	5	4	13	16	1	10	4	4	17	6	13	4	20	1	7	18	7	10	2
75	15	12	13	7	18	3	11	19	18	11	12	20	20	9	13	17	5	6	8	14
76	1	4	13	9	20	19	3	10	12	17	19	12	20	6	11	14	11	6	12	6
77	1	11	3	7	9	18	14	9	5	8	20	17	19	12	1	16	1	6	8	12
78	10	15	8	15	7	4	3	16	10	14	11	10	20	6	2	19	11	12	2	20
79	11	13	19	3	8	20	11	3	11	2	5	10	16	2	9	16	14	7	2	11
80	17	3	18	8	16	8	14	18	14	18	15	17	15	5	10	12	9	8	13	3
81	18	4	8	1	11	3	11	15	15	16	18	12	4	4	11	2	17	7	11	6
82	7	13	7	2	5	12	14	16	17	11	4	18	19	19	16	3	3	13	4	6
83	2	16	14	20	17	8	20	19	17	20	9	7	1	19	12	12	5	8	8	16
84	17	3	13	11	18	9	11	14	17	13	17	20	4	16	5	6	11	2	1	12
85	18	19	5	3	11	7	3	1	17	5	18	4	5	17	15	13	1	6	18	11
86	3	15	17	1	4	6	4	13	14	13	20	19	7	12	4	17	8	17	12	16
87	20	1	9	3	11	1	17	1	7	18	9	14	10	15	11	12	5	19	14	13
88	5	4	12	3	18	14	13	14	11	15	10	2	6	16	17	5	14	4	13	14
89	17	4	16	2	10	20	4	7	4	12	16	8	16	15	1	13	12	17	2	17
90	15	16	8	15	8	13	14	12	5	10	7	20	19	16	19	12	16	3	2	18
91	15	4	2	12	7	7	1	2	16	4	7	10	20	2	15	12	14	16	3	9
92	8	3	12	9	11	18	20	5	3	5	8	13	8	16	19	7	14	16	15	11
93	3	13	8	19	6	3	19	20	6	15	6	7	18	3	10	19	12	10	5	1
94	7	15	6	11	13	15	8	8	1	18	12	3	14	11	8	8	16	17	8	4
95	7	20	15	12	1	9	11	12	13	1	5	20	7	10	16	12	12	6	6	18
96	6	3	15	9	17	2	15	2	13	10	8	6	12	6	16	17	13	18	16	15
97	9	15	14	2	1	15	20	8	6	1	20	12	17	4	12	1	1	19	20	7
98	2	16	5	18	17	9	13	16	6	3	13	2	20	9	12	7	10	3	19	7
99	12	13	15	13	15	9	2	7	15	11	18	9	11	16	3	14	12	9	19	15
100	12	13	15	13	15	9	2	7	15	11	18	9	11	16	3	14	12	9	19	15

1 lentelė. Metalų įtampų eilė ir standartiniai elektrodų potencialai

Elektrodas	φ^0, V [Me ⁿ⁺] = 1 mol/L	Elektrodas	φ^0, V [Me ⁿ⁺] = 1 mol/L
Li ⁺ /Li	-3,04	Cd ²⁺ /Cd	-0,40
Rb ⁺ /Rb	-2,92	Co ²⁺ /Co	-0,27
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Ni ²⁺ /Ni	-0,24
K ⁺ /K	-2,92	Mo ³⁺ /Mo	-0,20
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Na ⁺ /Na	-2,71	2H ⁺ /H ₂	0,00
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Ge ²⁺ /Ge	+0,01
Be ²⁺ /Be	-1,85	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Al ³⁺ /Al	-1,66	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ti ²⁺ /Ti	-1,63	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Pt ²⁺ /Pt	+1,24
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

2 lentelė. Kai kurių metalų elektrodų potencialai voltais įvairiose terpėse

Elektrodas	Neutralioji terpė	Rūgščioji terpė	Šarminė terpė
Mg^{2+}/Mg	-1,40	-1,57	-1,14
Al^{3+}/Al	-0,57	-0,50	-1,39
Mn^{2+}/Mn	-1,00	-0,88	-0,72
Zn^{2+}/Zn	-0,78	-0,84	-1,13
Cr^{3+}/Cr	-0,08	+0,05	-0,20
W^{3+}/W	-0,02	+0,23	-0,33
Fe^{2+}/Fe	-0,34 iki -0,50	-0,32	-0,10
Cd^{2+}/Cd	-0,53	-0,51	-0,50
Co^{2+}/Co	-0,14	-0,16	-0,09
Mo^{2+}/Mo	+0,10	+0,35	-0,28
Ni^{2+}/Ni	-0,01	-0,03	-0,04
Sn^{2+}/Sn	-0,21	-0,25	-0,84
Pb^{2+}/Pb	-0,29	-0,23	-0,51
Cu^{2+}/Cu	+0,06	+0,15	+0,03
Ag^{+}/Ag	+0,23	+0,28	+0,25
Hg^{2+}/Hg	+0,31	+0,33	+0,16
Au^{3+}/Au	+0,25	+0,35	+0,21

3 lentelė. Pagrindinių neorganinių junginių tirpumas 20 °C vandenyje
(t – gerai tirpus; m – mažai tirpus; n – praktiškai netirpus; h – vandenyje hidrolizuojasi; o – laisvas neegzistuoja)

Jonų pavadinimas	Anijonai	Katijonai																	
		H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺
Hidroksidai	OH ⁻		t	t	o	t	t	m	t	n	n	o	n	n	n	n	n	n	n
Fluoridai	F ⁻	t	t	t	t	t	n	n	m	n	m	t	t	n	t	m	t	m	n
Chloridai	Cl ⁻	t	t	t	n	t	t	t	t	t	t	t	t	m	t	t	t	t	t
Bromidai	Br ⁻	t	t	t	n	t	t	t	t	t	t	m	t	m	t	t	t	t	t
Jodidai	I ⁻	t	t	t	n	t	t	t	t	o	t	n	t	n	n	t	t	t	o
Sulfidai	S ²⁻	m	t	t	n	t	h	m	t	n	n	n	n	n	n	n	h	h	n
Sulfatai	SO ₄ ²⁻	t	t	t	m	t	t	m	n	t	t	h	t	n	t	t	t	t	t
Nitratai	NO ₃ ⁻	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
Fosfatai	PO ₄ ³⁻	t	t	t	n	t	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	m	n
Karbonatai	CO ₃ ²⁻	o	t	t	n	t	n	n	n	n	n	n	h	n	n	n	h	n	h

4 lentelė. Kai kurių elektrolitų disociacijos laipsniai (α)

Stiprieji elektrolitai $\alpha > 30 \%$	Vidutinio stiprumo elektrolitai $30 \% > \alpha > 3 \%$	Silpnieji elektrolitai $\alpha < 3 \%$
1. R ū g š t y s		
HCl HBr HI HNO ₃ H ₂ SO ₄ HClO ₄	HF HNO ₂ H ₂ SO ₃ H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH H ₂ CO ₃ H ₂ S HCN H ₃ BO ₃
2. B a z ė s		
LiOH NaOH KOH RbOH CsOH Ca(OH) ₂ Sr(OH) ₂ Ba(OH) ₂		NH ₄ OH Ni(OH) ₂ Mn(OH) ₂ Zn(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Fe(OH) ₃ Al(OH) ₃
3. D r u s k o s		
visos druskos, <i>išskyrus</i> HgCl		HgCl

Literatūra

1. Buinevičienė, G.; Ivaškevičienė, L.; Kaušienienė, G.; Petroševičiūtė, O.; Stulpinas, B. *Bendroji chemija*. Vilnius: Mokslas, 1991. 375 p.
2. Girčienė, B.; Likšienė, R.; Raudeliūnienė, A. *Bendroji chemija: Metodikos nurodymai neakivaizdinio skyriaus studentams I kontroliniam darbui atlikti*. Vilnius: Vilniaus inžinerinis statybos institutas, 1987. 48 p.
3. Girčienė, B.; Kazragis, A.; Jankauskas, J.; Norkus, P.; Nickus, I.; Raudeliūnienė, A. *Bendroji chemija: Metodikos nurodymai neakivaizdinio skyriaus studentams II kontroliniam darbui atlikti*. Vilnius: Vilniaus inžinerinis statybos institutas, 1988. 71 p.
4. *Chemijos laboratoriniai darbai*. Girčienė, B. ir kt. Vilnius: Technika. 1995. 128 p.
5. Grevys, S.; Navickienė, R. *Bendroji chemija: Teoriniai pagrindai ir užduotys*. Kaunas: Technologija, 1999. 112 p.
6. Segal, B. G. *Chemistry: Experiment and Theory*. John Wiley & Sons, 1993. 1008 p.
7. Smith, R. G. *Solving Problems in Chemistry*: Charles E. Merrill publishing company, 1987. 282 p.
8. Горбунов, А. И.; Гуров, А. А.; Филиппов, Г. Г.; Шаповал В. Н. *Теоретические основы общей химии*. Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. 720 с.
9. Глинка, Н. Л. *Задачи и упражнения по общей химии*. Ленинград: Химия, 1980. 279 с.
10. Романцева, Л. М.; Лещинская, З. Л.; Судакова, В. А. *Сборник задач и упражнений по общей химии*. Москва: Высшая школа, 1980. 227 с.

Algimantas Kazragis, Juozas Jankauskas, Jadvyga Kerienė,
Birutė Tamulaitienė, Elena Zalieckienė

BENDROSIOS CHEMIJOS UŽDAVINYNAS

Redagavo Laima Kertenienė

SL 136. 2002 10 04. 12,5 apsk. leid. 1. Tiražas 500 egz.

Užsakymas 283.

Leido Vilniaus Gedimino technikos universiteto leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, LT-2040 Vilnius

Spausdino BĮ „Baltijos kopija“, Kareivių g. 13 b, LT-2012 Vilnius